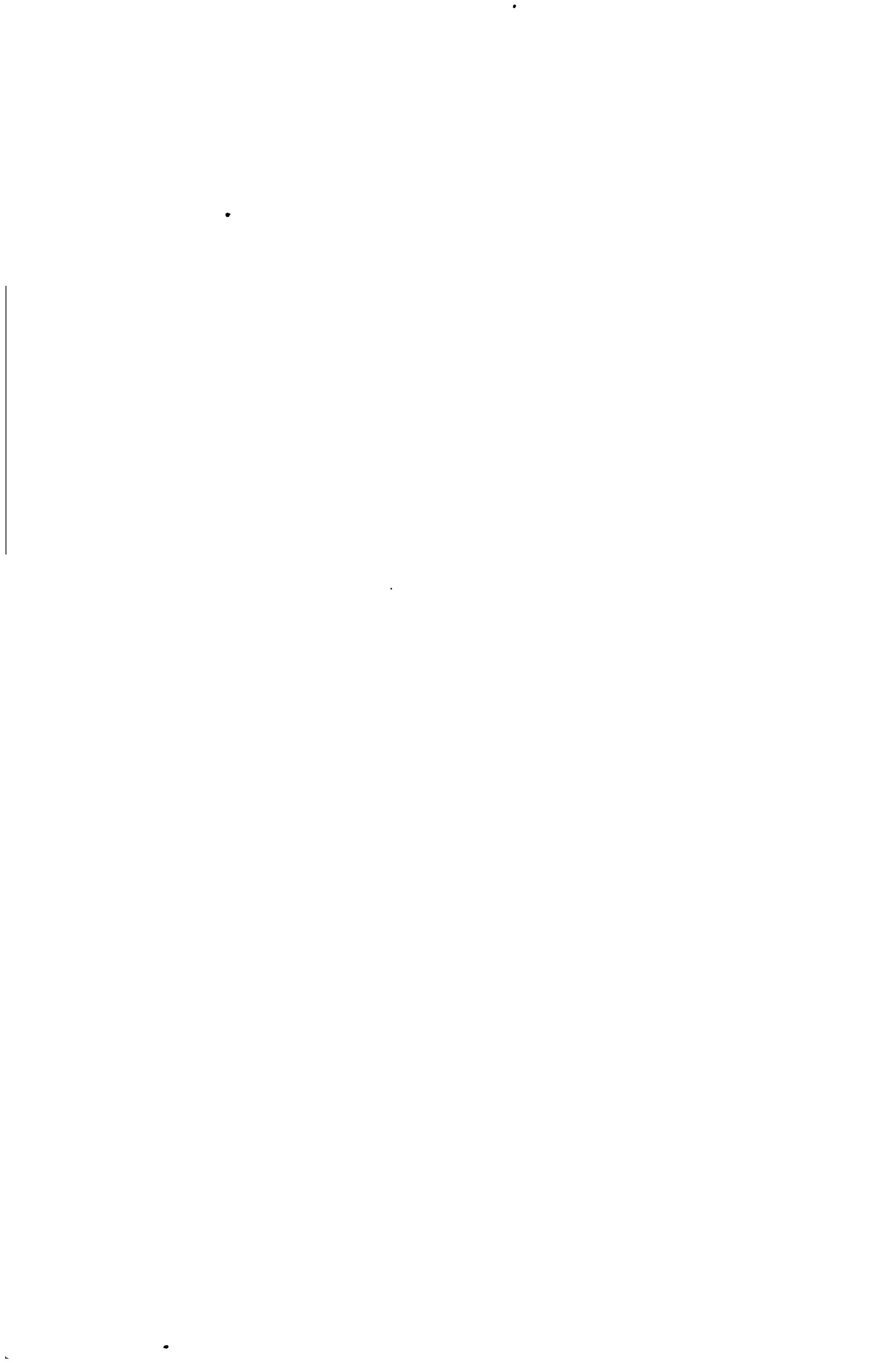
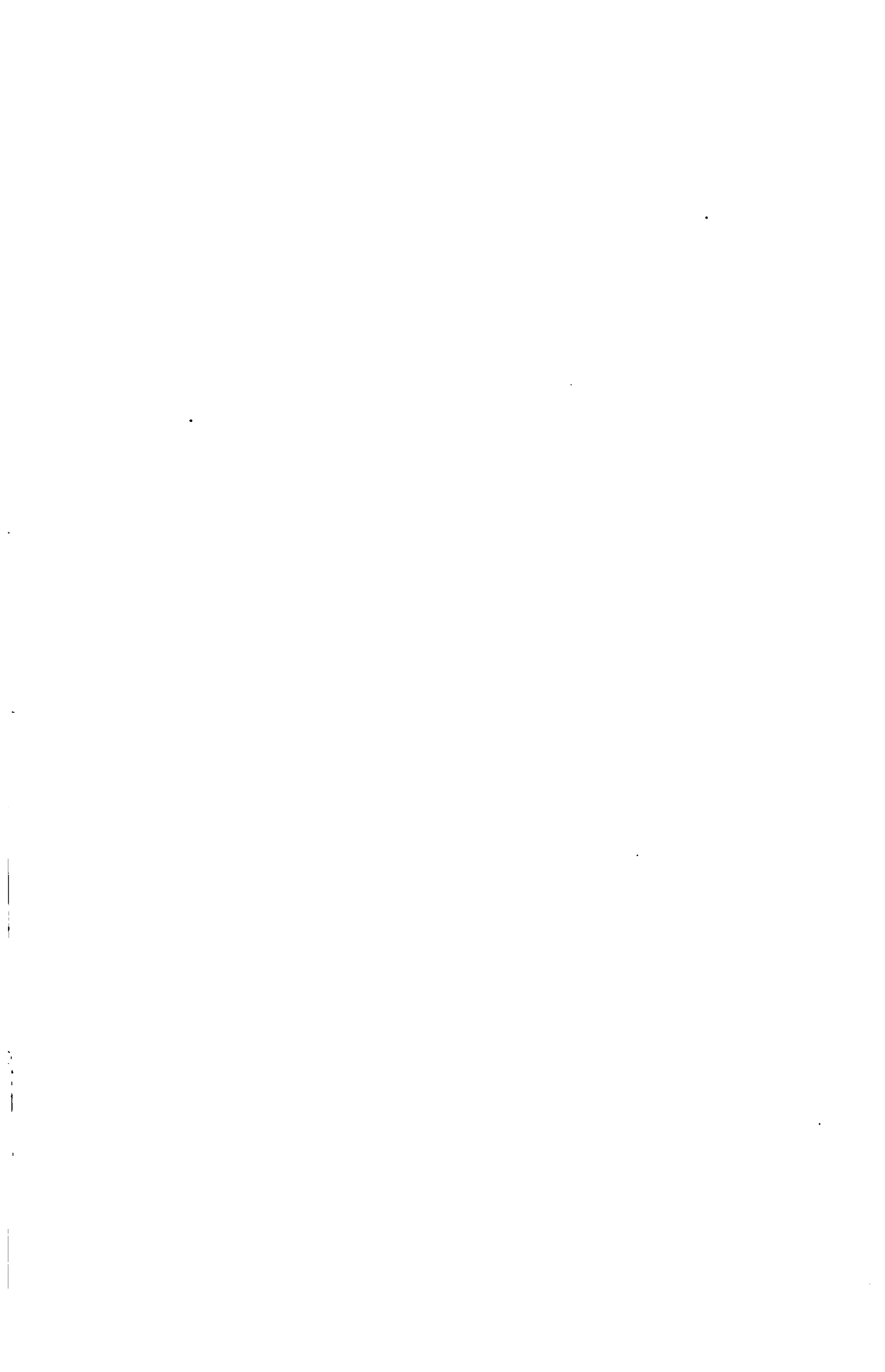
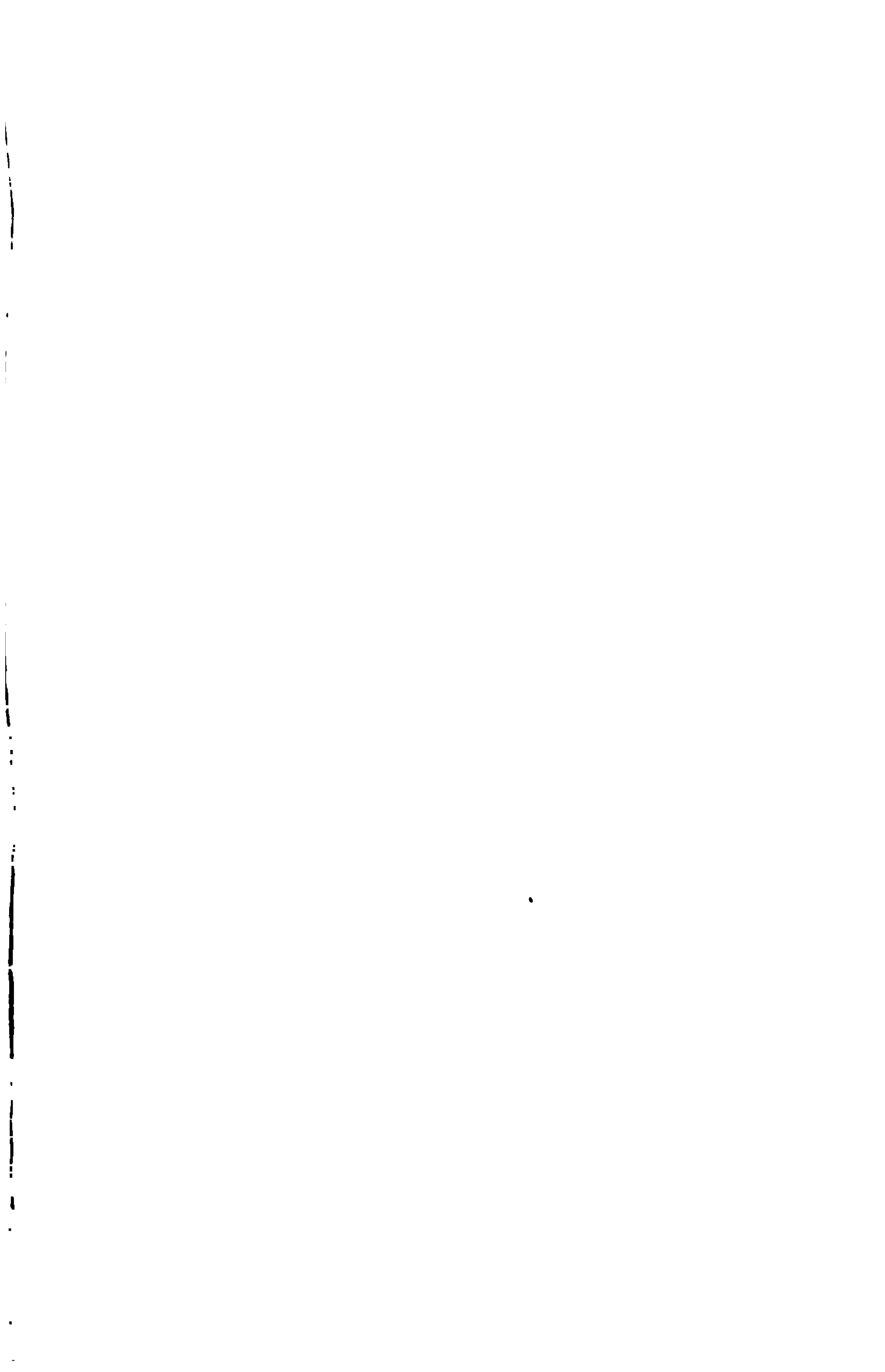










# Jahresbericht

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und technischen

# Chemie,

Physik, Mineralogie und Geologie.

---

Bericht über die Fortschritte

der

Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

**Für 1884.**

**Giessen.**

J. Ricker'sche Buchhandlung.

**1886.**

# Jahresbericht

über die Fortschritte

der

# Chemie

## und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Unter Mitwirkung von

**A. Bornträger, A. Elsas, E. Erdmann, C. Hell, H. Klinger, E. Ludwig, A. Naumann, F. Nies, H. Salkowski, W. Suida**

herausgegeben von

**F. Fittica.**




**Für 1884.**

**I. Theil** (enthaltend die allgemeine und physikalische Chemie, anorganische Chemie sowie organische Chemie bis Organometallverbindungen incl.).

**Giessen.**

J. Ricker'sche Buchhandlung.

**1886.**



Für den vorliegenden ersten Theil des Jahresberichts über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften ist bearbeitet worden :

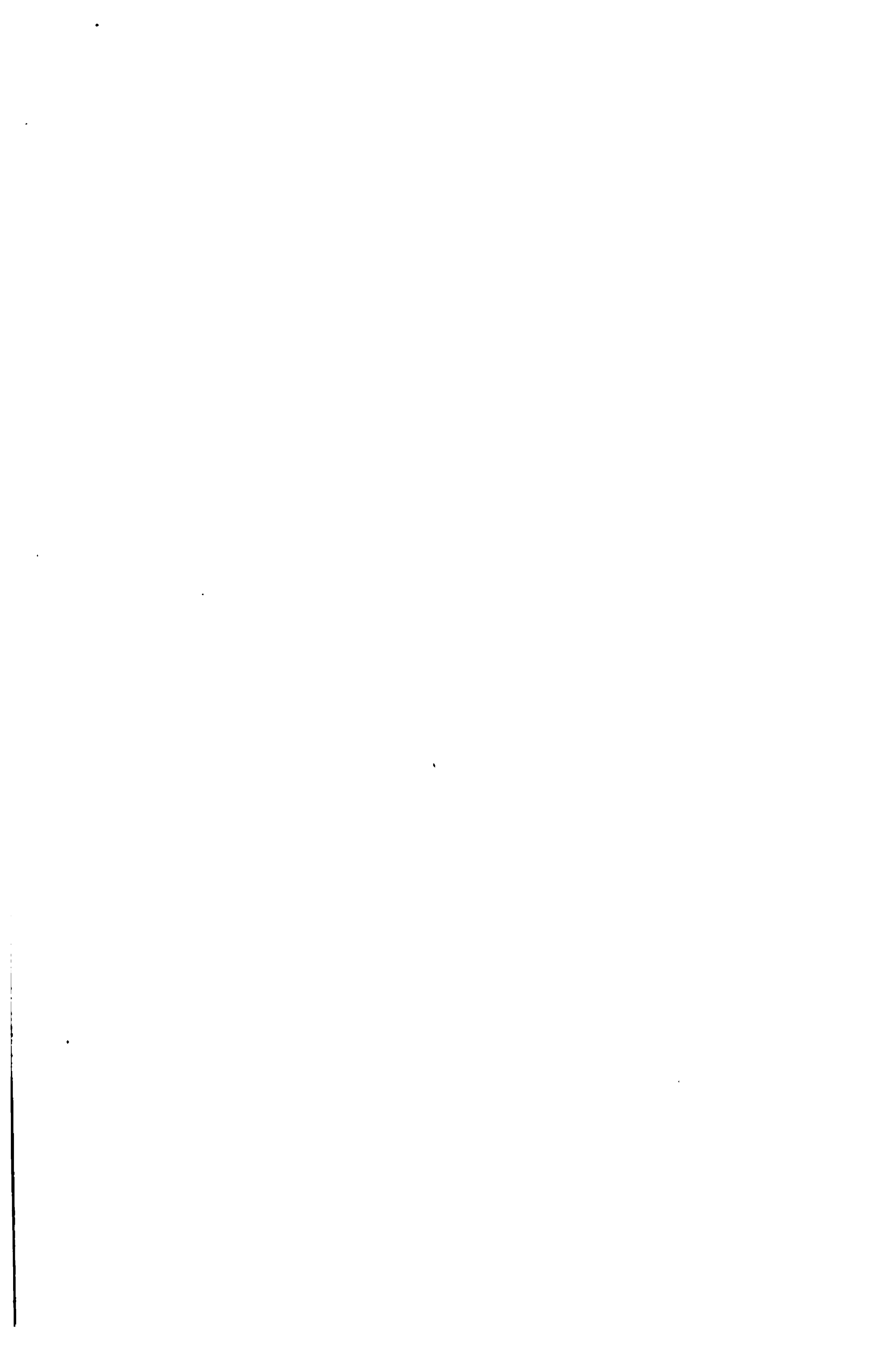
die Zusammenstellung der Literatur von Prof. Fittica;

die allgemeine und physikalische Chemie von Prof. Fittica (Krystallkunde und allgemeine theoretisch-chemische Untersuchungen), Prof. Naumann (thermisch-chemische Untersuchungen) und Dr. Elsas (elektrisch-, magnetisch- und optisch-chemische Untersuchungen);

die anorganische Chemie von Prof. Hell;

die organische Chemie von Dr. Klinger (Allgemeines, Cyanverbindungen, Nitrile, Cyanamid, Harnstoffe, Harnsäure), Prof. Fittica (Kohlenwasserstoffe, Halogenverbindungen, Nitroverbindungen), Dr. Bornträger (Amine, Diazo- und Azoverbindungen, Alkohole, Phenole), Dr. Klinger (Aldehyde, Ketone, Campher, Chinone), Prof. Salkowski und Dr. Hotter (Säuren und Säureamide), Prof. Fittica (Sulfosäuren, Organometallverbindungen, organische Phosphor- und Arsenverbindungen).

**F. Fittica.**



# Inhaltsverzeichnifs.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

Thermochemische Untersuchungen:

Elektrisch-chemische Untersuchungen:

Magnetisch-chemische Untersuchungen:



Optisch-chemische Untersuchungen:

## Anorganische Chemie.

Vorlesungsversuche:



Allgemeines:



Metalloïde:

## Organische Chemie.

Allgemeines:

Harnsäure und Abkömmlinge:



Kohlenwasserstoffe der Fettreihe:

Amine der Fettreihe:

Aromatische Amine:

Diazo- und Azoverbindungen, Hydrazine; Indigo:

### Alkohole der Fettreihe:

Ketone (Lactone):



Campher und Verwandtes:

Chinone:



Säuren der Fettreihe:

Sulfosäuren der Fettreihe:

**Sulfosäuren der aromatischen Reihe:**




# Allgemeine und physikalische Chemie.

---

### Krystallkunde.

H. Reinsch (1) studirte den Einflufs der *Salpetersäure* auf die *Krystallisation* sowie die optischen Verhältnisse der *schwefels. Salze*. Er beobachtete zunächst, dafs eine Lösung von *Zinkvitriol*, welche für sich nach dem Eindampfen unter dem Mikroskop prismatische Krystalle zeigte, nach Zusatz von Salpetersäure (2 g auf eine Lösung von 1 g Zinkvitriol in 20 g Wasser) nunmehr nicht krystallinisch, sondern als Kügelchen bei der mikroskopischen Beobachtung eines verdampften Tropfens erschien, welche letztere bei der Kreuzung des Nicols je ein schwarzes Kreuz mit haarförmigen Strahlen zeigten. Jedes Kügelchen zeigte sodann in der Mitte ein neues Kügelchen mit einem diagonal gestellten weifsen Kreuz, welches in einiger Entfernung mit einem feinen schwarzen Ringe umgeben war, während die Peripherie einen breiteren schwarzen Ring bildete und mit feinen zarten Fasern endigte. Bei Drehung des Nicols auf 0° erschien ein blaues Kreuz, während das Centrumkügelchen und der schwarze Rand verschwanden; viele Kügelchen erschienen zugleich intensiv blau gefärbt. Nicht nur nicht schwefels.

(1) Zeitschr. Kryst. 9, 561.

sondern auch nicht salpeters. Zink zeigt diese Erscheinung, während eigenthümlicher Weise *schwefels. Cadmium*, aber nur mittelst 5 procentiger Lösung, sie giebt. Bei Anwendung der letzteren bemerkt man aufserdem meistens unter dem Mikroskop (auch ohne Polarisationsapparat) ein zierliches, aus vier, mit Querrippen versehenen Blättern bestehendes Kreuz. Eine mit 10 Proc. Salpetersäure versetzte 5 procentige Kadmiumsulfatlösung zeigte dagegen zwar Kugeln, aber matte und trübe sowie meistens ohne Structurkreuz. Aehnlich wie die mit Salpetersäure in obigen Verhältnissen (10 Proc.) versetzte Zinksulfatlösung verhielten sich : *Mangan-* sowie *Kaliumsulfat*, sodann eine 5 procentige Lösung des Doppelsalzes aus (1 g) Kalium- mit (2 g, krystallisirtem) *Natriumsulfat*. Die mikroskopischen Kügelchen aus letzterem Doppelsalz besitzen prachtvolle Polarisation mit schwachem Kreuz. Die schönsten Erscheinungen von allen untersuchten Salzen zeigte das *schwefels. Natron-Ammon* (aus 1 g Ammonsulfat und 2 g krystallisirtem Glaubersalz bereitet), das zu dem Ende in 80 Thln. Wasser gelöst und mit der obigen Menge (10 Proc.) Salpetersäure versetzt wurde. Die entstandenen Kügelchen hatten eine scheinbare Gröfse bis zu 2 cm Durchmesser, zeigten ein graues Schattenkreuz sowie, allerdings nur im feuchten Zustande, drei breite concentrische Farbenringe und bestanden im Uebrigen aus fächerförmig geordneten Nadeln mit ausgezacktem Rande; bei einigen derselben trat ein deutliches Structurkreuz zu Tage. — Ohne Zusatz von Salpetersäure erhielt Reinsch bei den *Sulfaten* von *Erbium-Yttrium* sowie *Lithium* ähnliche Erscheinungen; umgekehrt zeigten sich aber dieselben (bei Zusatz von Salpetersäure) nicht bei Silber, Kupfer, Eisen, Nickel und Kobalt, während *schwefels. Uran* schöne, dunkelblau-gelb und grün schimmernde, Astern ähnliche Blumen bildete, die durch Behandeln mit Salpetersäure in farnkrautartige, sechsblätterige Sterne verwandelt wurden. Nicht minder lassen sich aus *bors.*, *kiesels.* Thon- und Beryllerde-Salzen analoge Gebilde unter dem Mikroskop erzeugen.

E. Mallard (1) beleuchtete einige interessante Facta der labilen Modificationen von *Krystallen* und des Zusammenkrystallisirens. Er fand, dafs sowohl *chlors. Natrium* als *chlors. Kalium*, von denen jenes in Würfeln, dieses klinorhombisch krystallisirt, eine dimorphe labile Modification zeigen und in dieser Form mit *salpeters. Natrium* (rhomboëdrisch) zusammenkrystallisiren. Da Er nun ferner fand, dafs bei der Umwandlung der stabilen klinorhombischen Form des Kaliumchlorats in die labile rhomboëdrische eine sichtbare Veränderung der Krystallmasse nicht eintrete, so schlofs Er daraus, dafs bei einem solchen Procefs das eigentliche Gewebe des Krystalls, das heifst die Lage der Gravitationscentren der Moleküle, unverändert bliebe. Hiernach wäre lediglich bei verschiedenen Formen des gleichen Körpers die Symmetrie seiner Moleküle verändert und constatirte Er demgemäfs für Natriumchlorat, dafs die Parameter des Rhomboëders etwa $^2/_3$ von denen des Würfels betragen. In Folge dessen hält Er dafür, dafs nicht nur das Gewebe des chlors. Natriums, sondern auch das des salpeters. Natriums, des *salpeters. Kaliums*, *salpeters. Ammoniaks* und *salpeters. Silbers* (welche letzteren isomorph mit dem Natriumnitrat sind) gleichfalls kubisch sei; und da ähnliche quadratische resp. mit Natriumnitrat isomorphe Formen fast alle Nitrate zeigen, so scheint es, dafs sämmtliche *wasserfreie Nitrate* eine dem Würfel sehr ähnliche Structur besitzen. Auch bei anderen chemisch analogen Körpern, als den Carbonaten und Oxyden sowie den Sulfiden scheinen ähnliche Verhältnisse stattzufinden.

A. Ben Saude (2) beobachtete, dafs *Chlorkalium* nach raschem Auskrystallisiren oder aus gelatinösen sowie alkoholischen Lösungen eine anomale Wirkung auf das polarisirte Licht ausübt. Gemische von Chlorkalium und *Chlornatrium* zeigen beim langsamen Auskrystallisiren häufig Doppelbrechung.

W. Klein (3) lieferte „Beiträge zur Kenntnifs der optischen Aenderungen in *Krystallen* unter dem Einflufs der Er-

(1) Compt. rend. **99**, 209. — (2) Ann. Phys. Beibl. **9**, 390. — (3) Zeitschr. Kryst. **9**, 38.

wärmung", auf welche indeſs ihres wesentlich rein krystallographisch-physikalischen Inhalts wegen hier nur verwiesen werden kann.

Eine Abhandlung von E. Blasius (1) über die Ausdehnung der *Krystalle* durch die *Wärme* ist rein mathematisch-physikalischen Inhalts (2).

Gegenüber Brügelmann (3), welcher das Mitscherlich'sche Gesetz des *Isomorphismus* bestreitet, hat C. Marignac (4) von Neuem das *Zusammenkrystallisiren von Salzen* näher untersucht. Zu dem Ende wählte Er das *Kupfersulfat* und das *Kaliumdichromat*, deren Lösungen beide in gewöhnlicher Temperatur gesättigt waren und die nach dem Mischen der freiwilligen Verdunstung überlassen wurden. Neben etwas chroms. Kupfer schied sich zunächst ein bläulichgrünes, schiefe rhombische Tafeln zeigendes Doppelsalz : *schwefels. Kupfer-Kalium* aus; später erschien fast reines Kupfersulfat, während freie Chromsäure in der Mutterlauge als rothbraune Masse verblieb. Auch als ein Krystall von Kupfersulfat in eine Lösung des mit Kaliumdichromat gemischten Kupfersulfats gebracht wurde, wuchs er zwar anscheinend nicht nur auf Kosten des Sulfats, sondern auch des Chromats; allein das letztere lag lose auf, so daſs es fast völlig losgelöst werden konnte, ohne den Krystall zu verletzen, während das hinzutretende Kupfersulfat mit dem Krystall wirklich verwachsen war. Indeſs ein in die gleiche Lösung gelegter Krystall von Kaliumdichromat wuchs in eigentlichem Sinne fast nicht. Er incrustirte sich mit dem obigen Doppelsulfat, später aber mit einer dicken Schicht eines Gemenges von Dichromat und Kupfersulfat. — In ganz ähnlicher Weise fand das sogenannte Zusammenkrystallisiren von *chlors. Natrium* und *Borax* (5) statt; auch in diesem Falle waren die zunächst ausgeschiedenen Lamellen von Natrium-

(1) Ann. Phys. [2] **22**, 528. — (2) Vgl. namentlich die von Fletcher JB. f. 1880, 96 und JB. f. 1883, 1 erwähnten Abhandlungen. — (3) JB. f. 1882, 2; f. 1883, 6. — (4) Arch. ph. nat. [3] **11**, 399; Bull. soc. chim. [2] **41**, 541; siehe auch Ber. 1884, 2831. — (5) Brügelmann, JB. f. 1883, 6.

chlorat-Krystallen fast völlig rein und die später ausfallenden prismatischen von Borax ließen sich davon leicht unterscheiden resp. absondern. Hiernach wäre zu schließen, daß zwar die Beobachtungen von Brügelmann an sich richtig sind, sofern sie nämlich darthun, daß ein Auskrystallisiren eines *völlig* reinen Salzes aus der Lösung von Gemischen nicht möglich ist; sie können jedoch das Mitscherlich'sche Gesetz des eigentlichen homogenen Zusammenkrystallisirens (des Verwachsens) nur von Salzen mit gleicher atomistischer Constitution nicht alteriren.

Auch H. Kopp (1) wendete sich in einer größeren Abhandlung gegen die von Brügelmann (2) angestellten Beobachtungen resp. gemachten Folgerungen betreffs der *Krystallisation* gemischter Salze. Ersterer ließ die Körper langsam auf einem mit Wachs überzogenen Uhrglase verdunsten; wobei Er fand, daß bei nicht isomorphen Körpern in Wahrheit nur gemischte, aber keine Mischkrystalle entstanden. Beispielsweise ließ sich genau beobachten, daß aus einer gemeinsamen Lösung von *Kupfersulfat* und *Kupferacetat* getrennte lasurblaue (Sulfat) und spangrüne (Acetat) Krystalle sich absetzten. Bildeten die Krystalle Hohlräume *(Kaliumnitrat)*, so konnte beim gemeinsamen Abscheiden eine directe Einlagerung von Salzlösung des zweiten Körpers *(Kaliumpermanganat)* in jene wahrgenommen werden. Ferner kann man mittelst des Polarisationsapparats bei einem einfach- und einem doppeltbrechenden Salze *(Chlorkalium* und Kaliumnitrat) sehr leicht die gemischten Krystalle (zum Unterschied von Verwachsungen) nachweisen. — Wie gegen Brügelmann polemisirt Kopp auch gegen O. Lehmann (3), welcher die Krystallisation mehr als einen physikalischen als einen chemischen Vorgang auffaßt. Kopp ist der Meinung, daß dabei ebensowohl chemische als physikalische Erscheinungen eine Rolle spielen, aber in hervorragender Weise jene (also Gruppirung der Atome zu Molekülen resp. der einfachen Moleküle zu Molekülverbindungen).

(1) Ber. 1885, 1105 bis 1121. — (2) JB. f. 1882, 2; f. 1883, 6. — (3) Siehe die JB. f. 1883, 6 erwähnte Abhandlung.

Obigen Meinungen beziehungsweise Beobachtungen entgegen beharrt C. Brügelmann (1) bei Seinen früheren (2) Schlußfolgerungen. Er experimentirte nunmehr mit folgenden Körpern: *Chlorkalium* + *Chlorblei*; *Chlornatrium* + Chlorblei; Chlorkalium + *Chlorbaryum*; Chlornatrium + Chlorbaryum; Chlorkalium + *schwefels. Kalium*; Chlornatrium + *schwefels. Natrium*; Chlorkalium + *pyrophosphors. Kalium*; Chlornatrium + *pyrophosphors. Natrium*; Chlorkalium + *kohlens. Kalium*; Chlornatrium + *kohlens. Natrium*; Chlorkalium + *salpeters. Kalium*; salpeters. Kalium + *salpeters. Baryum*; *salpeters. Natrium* + salpeters. Baryum; kohlens. Kalium + schwefels. Kalium; Chlorkalium + *chlors. Kalium*; *Naphtalin* + *Monobromcampher*; *Anthracen* + *Salicin*; *β-Naphtol* + *Jodoform*; *Benzoësäure* + Jodoform; β-Naphtol + Benzoësäure; endlich *essigs. Natrium* + salpeters. Natrium. Zum Unterschied von den früheren Versuchen bildete Er in diesen Fällen die Mischkrystalle nicht durch ein Lösungsmittel, sondern durch Zusammenschmelzen und zwar derart, daſs Er in einem Platintiegel, eventuell über dem Gebläse, erhitzte sowie nach Eintreten des homogenen Flusses, welches durch Umschwenken zu befördern ist, in einen zweiten Platintiegel ausgoſs. Die Krystalle wurden sodann mit dem polarisirten Lichte (für die Combinationen von regulären und nicht regulären Körpern) auf dem Objectträger des Mikroskops und endlich auch auf das spec. Gewicht untersucht; letztere Untersuchung geschah in Toluol oder Xylol. Die Combination der Salze selbst entsprach den allmählich ansteigenden resp. abnehmenden Verhältnissen : 18 + 2, 16 + 4 u. s. w. bis 2 + 18, während daneben auch die ungemischten Krystalle zur Untersuchung kamen. Das Resultat derselben war 1) Homogenität der Krystalle bei den verschiedenartigsten Combinationen; 2) stetige Erniedrigung des Schmelzpunktes des Gemisches gegenüber demjenigen der höchst schmelzenden Verbindung;

(1) Chem. Centr. 1884, 801, 833; Ber. 1884, 2359 bis 2372; ausführlicher in einer Broschüre : Krystallisation, Beobachtungen u. Folgerungen. — Leipzig 1884. — (2) JB. f. 1882, 2; f. 1883, 6.

3) Veränderung, meistens Erniedrigung des spec. Gewichts derselben. Bei der Combination Chlorkalium + Chlorblei fand sich, daſs ein Theil der homogenen Mischkrystalle regulär (Form des Chlorkaliums), ein anderer rhombisch (Form des Chlorblei's) krystallisirte; daſs also diese Verbindungen (KCl und $PbCl_2$) *isodimorph* sind. Bedingungen des wirklichen *Zusammenkrystallisirens* war also auch hier, wie in den früher erwähnten Fällen, keineswegs gleichartige chemische Constitution, sondern vielmehr gleichartige physikalische Bedingungen des Auskrystallisirens. Aus diesem Gesichtspunkte sind nach Ihm auch die fehlschlagenden Resultate erklärlich, welche Kopp und Marignac (oben) bei Wiederholung Seiner (Brügelmann's) Versuche erhielten; Diese operirten nicht unter den geforderten Versuchsbedingungen. Er hält daran fest, daſs die Krystallisation ein wesentlich physikalischer und nur in dem Sinne chemischer Vorgang sei, als dabei Bildung von *Molekülverbindungen* (nach constanten Verhältnissen) statthaben könne.

Auf die Vorwürfe, welche H. Kopp (S. 5) gegen O. Lehmann rücksichtlich der Krystallisationserscheinungen erhob, antwortete Letzterer (1) in einem längeren Aufsatze über *Krystallisationserscheinungen*. Er machte darauf aufmerksam, 1) daſs nicht nur (bekanntlich, aber im Gegensatz zu der von Kopp betonten Regel) *isomorphe* Körper (2) existiren, welche weder Misch- noch Schichtkrystalle (3) bilden; sondern daſs es 2) auch nicht isomorphe Körper giebt, die sowohl Misch- als Schichtkrystalle bilden oder sich wenigstens regelmäſsig an einander anlagern. Diese sind : Chlorammonium mit Eisenchlorid-Chlorammon, mit wasserhaltigem Eisenchlorür, Manganchlorür, Nickelchlorür, Kobaltchlorür sowie endlich auch mit Kupferchlorid-Chlorammon. Ferner Kupferchlorid-Chlorammon mit Eisenchlorid-Chlorammon sowie wasserhaltigem Kobaltchlorür; Cadmiumchlorid mit Chlorzink, Jod mit Jodblei, Quecksilber-

(1) Ber. 1884, 1733; vgl. auch JB. f. 1883, 2 ff. — (2) Siehe namentlich JB. f. 1877, 5 f. (Lehmann); JB. f. 1879, 9 (Wyrouboff); JB. f. 1872, 162 (Topsoë). — (3) JB. f. 1883, 6.

chlorid mit Cadmiumchlorid, Baryumsulfat (zwei verschiedene Formen), Chlorkalium mit Jod, Manganchlorür mit Chlorkalium, Chromchlorid mit Quecksilberchlorid, wasserärmeres mit wasserreicherem Kobaltchlorür, wasserfreies mit wasserhaltigem Eisenchlorür, rhombisches, rhomboëdrisches und reguläres salpeters Ammon, sämmtlich mit Salmiak, Kali- und Natronsalpeter mit Chlorkalium sowie Chlornatrium, reguläres mit rhomboëdrischem, rhomboëdrisches mit rhombischem salpeters. Ammon, labiles mit stabilem Triphenylmethan, labiles mit stabilem m-Dinitrobenzol, labiles mit stabilem Resorcin, endlich zwei verschiedene Formen von Mononitro-o-toluidinsulfat. 3) Lassen sich Mischkrystalle isomorpher Substanzen erhalten, bei welchen die eine Substanz staubförmig in die andere eingelagert erscheint, sowie umgekehrt völlig klare Mischkrystalle nicht isomorpher Verbindungen (Chlorammon mit Eisenchlorid sowie mit Nickelchlorür). Hiernach müssen allerdings *isomorphe Mischungen* für physikalische (Molekülverbindungen nach veränderlichen Verhältnissen) und nicht für chemische (Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen) Verbindungen angesehen werden. Die Beispiele, die Lehmann weiter für die *Aggregatzustände* der Körper, für die *physikalische Isomerie* sowie *labile* und *stabile* Modificationen von Krystallen angiebt, können hier um so mehr umgangen werden, als dieselben bereits früher (1) von Ihm eingehend erörtert wurden (2). Auch über das *Wachsthum* der *Krystalle* wurde bereits früher (3) von Demselben eine ausführliche Mittheilung gemacht. — Gleichfalls gegen Brügelmann und dessen „Fundamentalgesetz“ der gemischten Krystallisation (S. 6) wendete sich Lehmann( 4).

In einem Aufsatze, betitelt : Zur *Isomorphie* und *Morphotropie* plaidirt C. Hintze (5) allgemein für eine Untersuchung nicht nur organischer (6), sondern auch anorganischer Körper

(1) JB. f. 1877, 31 ff. — (2) Siehe auch Alex. Naumann, JB. f. 1872, 10 f. (Molekülverbindungen). — (3) JB. f. 1877, 4 ff. — (4) Ber. 1884, 2885. — (5) Chem. Centr. 1884, 657. — (6) Hintze, JB. f. 1874, 4.

nach morphotropischen (1) statt nach Gesichtspunkten des Isomorphismus. Er fafst allgemein die Isomorphie auf als eine Morphotropie schwächeren Grades, da selbst die als typisch geltenden isomorphen rhomboëdrischen Carbonate : Kalkspath, Magnesit in ihren Winkel (Rhomboëderwinkel des Kalkspaths 105°, des Magnesits über 107°) keineswegs identisch sind. Zur Erhärtung seiner Anschauung werden eine Reihe von mineralogischen Beispielen angeführt, welche allerdings beweisen, dafs der Isomorphismus viel weniger als die Morphotropie untersucht zu werden verdient.

F. Parmentier und L. Amat (2) beobachteten, dafs beim Abkühlen einer sehr conc. Lösung von *Natriumhyposulfit*, in einer Kältemischung und zwar bei Abwesenheit selbst einer Spur von gewöhnlichem Salz, dasselbe nicht wie gemeiniglich in kurzen dicken Prismen, sondern in feinen, mehrere cm langen Nadeln krystallisirt. Diese rufen die Abscheidung der gleichen Form hervor, wenn sie vorsichtig in eine conc. Lösung des Hyposulfits gebracht werden, wobei eine Temperaturerhöhung von nicht über 32° statthat, während gewöhnliches Hyposulfit beim Krystallisiren eine solche bis nahe an 48° hervorrufen kann. Die Umwandlung der Nadeln in die Prismen kann durch diese erfolgen; jene sind also die *labile Modification*. Um die Nadeln in gröfserer Menge zu gewinnen, verbindet man zwei Kolben geeignet mit einander, giebt in den einen derselben die conc. Salzlösung, kühlt ab, läfst nach dem Erstarren die Mutterlauge durch Umkehren in den anderen Kolben ab, schmilzt die erhaltenen Krystalle vorsichtig bis auf einen kleinen Rest, läfst abermals erstarren, bringt wieder in obiger Weise die Mutterlauge in den zweiten Ballon und wiederholt diese Operationen etwa 8 bis 10 Mal. Die derart bereiteten Krystalle unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung ($+ 5 H_2O$) keineswegs von dem gewöhnlichen Salz. Auch durch Erhitzen des gewöhnlichen Hyposulfits über seinen Schmelzpunkt (47,9°) und zwar auf 60° in dem einen Schenkel einer U-förmigen Röhre, Einstellen in

(1) Groth, JB. f. 1870, 1 ff. — (2) Compt. rend. 98, 735.

eine Kältemischung, wiederholtes langsames Schmelzen bei gelinder Temperatur, Abtropfenlassen der Mutterlauge in den zweiten Schenkel der Röhre u. s. w. erhält man die gleiche labile Modification. Dieselbe schmilzt zum Unterschiede von der stabilen bei 32°. Uebrigens scheint sie wie diese in der gleichen (klinorhombischen) Form zu krystallisiren; schon bei bloſser Berührung mit der gewöhnlichen verwandelt sie sich in diese unter lebhafter Wärmeentbindung. Diese *Umwandlungswärme* wurde von Ihm bestimmt, da sie sich darstellt als die Differenz zwischen den Lösungswärmen beider Salze. Nach Berthelot beträgt diese für das gewöhnliche 5,8 cal.; nach Thomsen 5,7 cal.; nach Ihm diejenige für das Salz von 32° Schmelzpunkt 4,4 cal.; die Differenz ist mithin = 1,4 cal.

Ch. Soret (1) beschrieb klinorhombische Krystalle von *Natriumalaun* der Formel $Na_2SO_4 . Al_2(SO_4)_3 . 23H_2O$, die Er aus einer conc. wässerigen Lösung des Salzes mittelst Aufschichten von absolutem Alkohol gewonnen hatte. Auf diese Art schied sich an der Berührungsstelle der zwei Flüssigkeiten das neue Salz ab, während der gewöhnliche oktoëdrische Alaun unten am Boden sich absetzte; die Lufttemperatur bei dem Proceſs betrug 8 bis 12°; übrigens erhielt Er die Krystalle nur ein einziges Mal. Sie bildeten schiefe rhombische Prismen : a : b : c = 2,50602 : 1 : 0,91247. Winkel zx = 109°1′. Beobachtete Flächen (100), (110), (011), (211), $(\bar{2}11)$, (001), (302). Beobachtete Winkel (100) : (110) = 67°7′; (100) : (011) = 75°43′; (011) : $(0\bar{1}1)$ = 81°33′. Spaltbarkeit vollkommen nach (100), unvollkommen nach (001). Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene. Positive spitze Bissectrix parallel der Symmetrieaxe. Augenscheinlicher Axenwinkel in der Luft ungefähr 81°30′. Dichte 1,730.

(1) Arch. ph. nat. [3] **11**, 62.

**Allgemeine theoretisch- und physikalisch-chemische Untersuchungen.**

Von dem trefflichen Lehrbuche Loth. Meyer's : Die modernen *Theorien der Chemie* ist nunmehr eine fünfte, zeitgemäfs verbesserte Auflage erschienen (1).

In der unten angegebenen Quelle (2) hat E. v. Meyer eine sehr lesenswerthe Kritik eines Werkes von A. Rau : Die *Theorien der modernen Chemie* gegeben. Letzterer ist namentlich Gegner der Typen- resp. der aus ihr hervorgegangenen Structurchemie. Näher auf den Inhalt des Werkes sowie der Kritik einzugehen, ist leider hier nicht der Ort.

E. Schmidt (3) hielt einen sehr lesenswerthen Vortrag über die moderne Bedeutung der *pharmaceutischen Chemie.*

J. Thoulet (4) fand, dafs feste *Körper* eine chemische Anziehung auf andere in *Lösung* befindliche ausüben können, selbst wenn sie sonst nicht die geringste *Verwandtschaft* aufeinander auszuüben vermögen. Er hat in *Chlornatrium-* sowie *Chlorbaryum*lösungen *Marmor, Kaolin* und *Quarz*, in Lösungen von *kohlens. Kalium* Marmor, in solche von Jodiden : Körner von Glas, Quarz und Marmor sowie auch in verdünnte *Schwefelsäure* gepulverte *Braunkohle* geschüttet und überall denselben Erfolg gehabt, nämlich Verminderung des Gehalts der betreffenden Lösungen. Für Kohle ist die Wirkung der Anziehung sogenannter Unreinigkeiten (als Klärmittel) bekannt, sowie die Anziehung von Salzen und Alkaloïden (Graham und Hofmann), doch scheinen hiernach sämmtliche feste Körper sich gegen Lösungen ähnlich wie Kohle zu verhalten.

M. Bardsky (5) kam auf Grund von partiellen Ableitungen der thermodynamischen Differenzialgleichung : $JdQ = dH + dJ + pdv$, welche für *homogene Körper* (bei welchen angenommen werden kann, dafs innerhalb derselben keine Kräfte wirken, dafür aber senkrecht auf jeder Oberflächeneinheit eine Kraft

(1) Breslau, Maruschke und Berendt, 1884. — (2) Wissenschaftliche Rundschau, 1884, 390 bis 397. — (3) Arch. Pharm. [3] **22**, 638. — (4) Compt. rend. **99**, 1072. — (5) Ann. Phys. Beibl. **8**, 482.

= dem Molekulardruck f wirkt) in die Form übergeht : JdQ = dH + $\Pi$dv ($\Pi$ = p + f), zum Schlusse, dafs die partielle Ableitung von $\partial$f nach $\partial T\left(\frac{\partial f}{\partial T} = \frac{\partial(\Pi - p)}{\partial T} = 0\right)$ gleich Null, dafs also die *Molekularanziehungs*kraft f nur von dem Volum, nicht aber von der Temperatur abhängig sei. Ist wirklich die Molekularattractionskraft von der Temperatur abhängig, so (führt Er aus) steht diefs im völligen Widerspruch mit dem ersten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie (Erhaltung der Energie). Für das f selbst leitete Er den Ausdruck $f = T\frac{\partial p}{\partial T} - p$ oder $\frac{\partial}{\partial T}\left(T\frac{\partial p}{\partial T} - p\right) = 0$ ab, aus welcher letzteren Gleichung durch Integration $p = CT + C_1$ folgt, d. h. bei constantem *Volum* ist der *Druck* p für alle Körper eine lineare Function der *Temperatur*.

A. Baeyer (1) hat eine Abhandlung „zur *chemischen Nomenklatur*" veröffentlicht, in welcher absonderliche Vorschläge gemacht wurden, gegen deren Einführung H. Kolbe (2) sich mit Recht wendete.

P. Sabatier (3) schrieb einen Aufsatz über die „numerischen *Gesetze*" für den *festen Zustand*. Er führte darin aus, dafs die für den Gaszustand geltenden Gesetze (gleiches *spec. Volum*, gleiche spec. Wärme) auch für diejenigen festen Körper Gültigkeit besitzen müssen, welche beim Uebergang vom gasförmigen in den festen Zustand sowohl die gleiche numerische als geometrische *Contraction* erleiden. Gleiche *spec. Wärme* besitzen z. B. die *isomorphen Alaune*, während *Kalium* und *Natrium* zwar eine geometrisch, aber nicht numerisch gleiche Contraction geben. Im letzteren Falle sind die Körper nur isomorph, besitzen aber ein verschiedenes spec. Volum.

Gegenüber einer Arbeit von H. Jahn (4), in welcher entgegengesetzt einer Hypothese von Clausius und Williamson

(1) Ber. 1884, 960. — (2) J. pr. Chem. [2] 29, 501. — (3) Bull. soc. chim. [2] 41, 166. — (4) Siehe die JB. f. 1883, 218 angeführte Abhandlung.

(wonach eine Vertauschung der Jonen im Innern der *Elektrolyte* ohne Arbeitsleistung vorgeht) gezeigt werden sollte, eine Elektricitätsmenge sei einer Arbeit (*Wärme*menge) analog — bemerkt S. Arrhenius (1), daſs diese Hypothese im Gegentheil mit den wirklichen chemischen Vorgängen sich im vollen Einklange befinde. Eine Arbeit (Wärmemenge) ist dem *Producte* von einer Elektricitätsmenge und einer elektromotorischen Kraft analog, aber nicht jener selbst.

Die Abhandlung von A. Potilitzin (2) über die Geschwindigkeit *chemischer Reactionen* ist noch einmal (3) im Auszuge in ein anderes Journal übergegangen.

F. Niemöller (4) veröffentlichte einen längeren, lesenswerthen Aufsatz über „einige *physikalische Eigenschaften chemischer Verbindungen*", dessen Inhalt im Uebrigen den Lesern des Jahresberichts bekannt sein dürfte (5).

P. Tchijewski (6) zog aus einer längeren Untersuchung über die „Fortführung" der chemischen Körper durch *Wasserdampf* (Destillation) folgende Schlüsse: 1) für das *Lithiumcarbonat* ist die Fortführung gleich 0; 2) für das *Kaliumcarbonat* fand sich, daſs dieselbe abnahm mit der Abnahme der Concentration der zu verdampfenden Lösung und zwar beschleunigter als im Verhältniſs zur Concentration; jedoch nur bis zu einem gewissen Punkte, von wo aus die Fortführung abnahm trotz des Wachsthums der Concentration. Das Gleiche gilt auch 3) vom *Natriumcarbonat*, nur werden viel geringere Mengen von diesem als vom entsprechendem Kaliumsalz fortgeführt. Dagegen ergab sich 4) für die *Borsäure*, das diese nicht proportional der Concentration ihrer Lösung von den Wasserdämpfen mitgerissen wird; was dadurch erklärlich ist, daſs erstere mit *Wasser* eine flüchtige *Verbindung* eingeht, die nach Abkühlen der Masse die Formel $B(OH)_3 . BO{-}OH$ zeigt. Diese Verbindung läſst sich

(1) Ber. 1884, 49. — (2) JB. f. 1883, 18. — (3) Bull. soc. chim. [2] **41**, 319 (Corresp.). — (4) Chem. Centr. 1884, 1, 49, 289. — (5) Vgl. namentlich die einschlägigen Arbeiten von Landolt, Brühl, Groshans u. A. — (6) Arch. ph. nat. [3] **12**, 120 bis 149.

auch direct aus den Hydraten $B(OH)_3$ und BO–OH erhalten, wenn man diese zusammen in eine Wasserdampfatmosphäre bringt. Im Uebrigen vermehrt sich die Menge der durch Wasserdampf entführten Borsäure mit der Erhöhung der Temperatur.

C. F. Cross (1) studirte von Neuem (2) die Aufnahmefähigkeit von Wasser-*(Hydratation)* durch (nicht völlig) entwässerte *Salze* und *Oxyde*. Er untersuchte dieſsmal das Monohydrat des *schwefels. Kupfers*, das *Chromoxydhydrat* der Formel $Cr_2O_3 . 4 H_2O$ und zum Vergleich damit das Kaliumdichromat. Die (in der Abhandlung graphisch dargestellten) Curven zeigten, daſs die Aufnahmefähigkeit für Wasser in einer mit Dampf geschwängerten Atmosphäre bei dem obigen Kupfersulfat sowie Chromoxyd eine ganz analoge war : der erste Maximalpunkt wurde bereits vor dem 10ten Tage (etwas über 160 Proc. für Kupfersulfat, etwas über 180 Proc. für Chromoxyd) erreicht, von da nahm der Wassergehalt bis zum 25ten Tage ab, um dann am 45ten Tage wieder auf die frühere Höhe zu steigen, danach bis zum 60ten Tage zu sinken, um endlich von Neuem (bis zum 100ten Tage) allmählich über das erste Maximum sich zu erheben. Die Curve für Kaliumdichromat stieg dagegen bis zum 14ten Tage circa 110 Proc., sank bis zum 27ten Tage circa bis auf 105 Proc., stieg wieder bis zum 60ten Tage auf fast 120 Proc., fiel bis zum 69ten Tage circa auf 115 Proc. und stieg endlich von Neuem ziemlich stark bis 160 Proc. bis zum 100ten Tage.

Th. Salzer (3) stellte, durch willkürliche Beispiele sowohl an anorganischen wie organischen *Salzen* erhärtet, folgende Grundregeln für den *Krystallwassergehalt* derselben auf : 1) Wenn eine einbasische Säure mit einem Metall auſser dem neutralen Salze auch *saure Salze* bildet, so wird die Zahl der aufnehmbaren Krystallwassermoleküle (bezogen auf 1 Mol. Säure) mit zunehmendem Säuregehalt geringer. 2) Wenn durch Ver-

(1) Chem. News **49**, 220. — (2) JB. f. 1881, 150. — (3) Ann. Chem. **223**, 1.

einigung einer Säure mit einem Metalloxyd aufser dem neutralen Salze auch ein oder mehrere *basische Salze* entstehen können, so binden letztere weniger Krystallwasser als das neutrale Salz. 3) Wenn eine mehrbasische anorganische Säure mit einem Metall mehrere normale Salze bildet, so wächst die Zahl der aufnehmbaren Krystallwassermoleküle in dem Mafse als der Hydroxylwasserstoff durch Metall ersetzt wird. 4) Wenn ferner eine mehrbasische organische Säure mit einem Metall mehrere normale Salze bildet, so wächst die Zahl der durch diese Salze aufnehmbaren Krystallwassermoleküle gleichfalls in dem Mafse, als der Carboxyl- oder Sulfoxylwasserstoff durch Metall ersetzt wird. Endlich 5) die krystallisirten Salze der *Benzolderivate*, in welchen zwei negative Gruppen, wie Hydroxyl, Carboxyl, Sulfoxyl oder Nitroxyl in der Orthostellung zu einander stehen, binden nicht so viel Krystallwasser als die isomeren Salze der Parasäuren. Diese letztere (5te) Regel wird auch dann nicht alterirt, wenn aufser den zwei, durch elektronegative Gruppen ersetzten Wasserstoffatomen ein oder auch zwei weitere Benzolwasserstoffatome durch die Halogene (Cl, Br, J) oder auch eine indifferente Gruppe ersetzt werden. Für die *organischen Säuren* speciell fand Er, dafs jene Säuren die wasserärmsten Salze liefern, bei welchen die drei elektronegativen Gruppen (z. B. bei *Dinitrobenzoësäuren*, *Mononitrooxybenzoësäuren* und *Mononitrophtalsäuren* constatirt) in Ortho-orthostellung sich zu einander befinden; die wasserreichsten Salze werden dagegen von jenen Säuren gebildet, bei welchen die elektronegativen Gruppen in Meta-metastellung zu einander stehen (bei Dinitrobenzoësäuren namentlich sowie auch bei *Dioxybenzoësäuren* constatirt). — Im Uebrigen untersuchte Er eine Reihe von *Fettsäuren* auf den Krystallwassergehalt ihrer *Salze*, ohne indefs zu allgemeinen Resultaten zu gelangen, und machte Er ferner auf die Analogie in dem Krystallwassergehalt der *phosphors.*, *phosphenyls.* und *äthyl-* resp. *methylphosphors. Calcium-* resp. *Natriumsalze* aufmerksam : $PO(OH)(ONa)_2 . 12 H_2O$ und $PO(C_6H_5)(ONa)_2 . 12 H_2O$ ; $PO(O_2Ca)OH . 2 H_2O$ und $PO(O_2Ca)C_6H_5 . 2 H_2O$ ; $PO(O_2Ca)OCH_3 . 2 H_2O$ und PO

$(O_2Ca)OC_2H_5 . 2 H_2O$; wogegen bei *diäthylphosphors. Calcium* eine Analogie mit dem *sauren* phosphors. Calcium nicht zu erkennen ist $[PO(OH)_2O]_2Ca . H_2O$ und $[PO(OC_2H_5)_2O]_2Ca$.

W. Müller-Erzbach (1) fand für die *Haloïdsalze* eines Metalls (geprüft bei Alkalien, Erdalkalien, Quecksilber, Aluminium und Antimon nach vorhandenen Angaben) die Differenz zwischen den berechneten und gefundenen *Schmelzpunkten* um so gröfser, je gröfser die *Contraction* war, welche bei der Vereinigung der Elemente stattgefunden hatte. Der dichter constituirte Körper besitzt also allgemein (auch bei Isomeren) den höheren Schmelzpunkt. — Die Berechnung der mittleren Schmelzpunkte geschah aus den Elementen nach der Formel $t = \frac{s_1v_1w_1 + s_2v_2w_2}{v_1w_1 + v_2w_2}$, in welcher s die Schmelzpunkte, v die Verbindungsgewichte und w die spec. Wärmen bezeichnen.

Derselbe (2) hat Seine (3) Untersuchungen über die nach den *Dichtigkeits*verhältnissen bestimmte chemische *Verwandtschaft* für Metalle in einigen Salzreihen fortgesetzt. Von den Metallen kamen zur Prüfung : die *Alkalien*, *Erdalkalien*, *Magnesium*, *Zink*, *Mangan*, *Nickel*, *Blei*, *Thallium* und *Silber*, sowie von Säuren : Ameisensäure, Essigsäure, Chlorsäure, Bromsäure, Jodsäure und Phosphorsäure. Aus den gefundenen Zahlen, welche hier nicht mitgetheilt werden können, sowie nach dem Grundsatze, dafs dem kleineren *Volum* der Componenten eine gröfsere Verwandtschaft entspricht, liefs sich für die Salze der *Ameisensäure* die absteigende Reihe K–Na–Sr, Ba–Ca–Pb–Zn, Mn, für die der *Essigsäure* Na–Ba–Pb–Mg–Ag, Zn–Ni, Mn, für die der *Chlorsäure* K–Na–Ag, für die der *Bromsäure* sowie *Jodsäure* K–Na–Ba–Ag constatiren. Für die *Phosphorsäure* liefsen sich die zwei Reihen K–Ba–Ca–Tl resp. Na–Ag–Pb–Tl festsetzen. — Derselbe (4) hat die Verwandtschaftsreihen der Metalle aus Seinen (3) früheren Untersuchungen übersichtlich zusammengestellt.

(1) Ber. 1884, 198; vgl. auch JB. f. 1883, 27. — (2) Abhandl. Naturw. Ver. Bremen 1884, 81. — (3) JB. f. 1879, 21; f. 1880, 14; f. 1881, 21; f. 1882, 7 f.; f. 1883, 27. — (4) Abhandl. Naturw. Ver. Bremen 1884, 86.

A. Bazarow (1) entwickelte eine Ansicht über die *chemische Affinität*, in welcher Er den chemischen *Atomen* bestimmte Pole oder Punkte zulegte, in welchen die Anziehungskraft concentrirt sei, sowie die Valenz in Verbindung bringt mit der Anzahl dieser Pole. Näher auf den Inhalt der überaus hypothetischen Abhandlung einzugehen, ist hier nicht der Ort.

J. W. Langley (2) hielt einen wesentlich historischen Vortrag über chemische *Verwandtschaft*.

W. Ostwald (3) hat Seine (4) Versuche über *Affinitätsbestimmungen* fortgesetzt. Beim Studium der Löslichkeit des *Weinsteins* in verdünnten Säuren fand Er in Gemeinschaft mit O. Huecke, daſs dieselbe den Affinitätscoefficienten der letzteren proportional sei. Die Methode der Bestimmung war derart, daſs fein zerriebenes Krystallmehl von reinem Weinstein mit Säuren von normaler Verdünnung längere Zeit im Thermostaten bei 20° zusammengestellt wurden, danach durch ein Druckfilterchen filtrirt und endlich mit verdünntem Barytwasser titrirt wurden. Der Ueberschuſs des gegen die reine Säure verbrauchten Barytwassers entsprach dann dem gelösten Weinstein. Auf die Weise fand sich beispielsweise, daſs 1 ccm der mit Weinstein behandelten Salpetersäure 5,77 ccm Barytwasser ($^1/_{10}$ normal) mehr erforderte, als bei Anwendung der letzteren im reinen Zustande. Wurde die verbrauchte Menge Salpetersäure, welche Weinstein am reichlichsten löste, gleich 100 gesetzt, so ergaben sich im Vergleich zu dieser für die anderen Säuren folgende Gröſsen :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Salpetersäure . . . | 100 | (96) | Aethylsulfosäure . . | 87 | (99) |
| Chlorwasserstoff . . | 92 | (100) | Isäthionsäure . . . . | 92 | (99) |
| Bromwasserstoff . . | 93 | (99) | Benzolsulfosäure . . . | 91 | (99) |
| Jodwasserstoff . . . | 94 | (98) | Ameisensäure . . . . | 7,8 | (11) |
| Schwefelsäure . . . | 69 | (74) | Essigsäure . . . . . | 4,7 | (5,9) |
| Methylschwefelsäure . | 97 | (100) | Monochloressigsäure . | 17 | (21) |
| Aethylschwefelsäure . | 94 | (99) | Propionsäure . . . . | 4,2 | (5,5) |
| Propylschwefelsäure . | 90 | (99) | Buttersäure . . . . | 4,0 | (5,5). |

(1) Ber. (Ausz.) 1884, 194. — (2) Sill. Am. J. [3] **28**, 360, 437. — (3) J. pr. Chem. [2] **29**, 49, 52. — (4) Chem. Dynamik : JB. f. 1882, 520; f. 1883, 15, 18.

Die eingeklammerten Werthe sind die früher (1) für Chlorwasserstoff = 100 auf dynamischem Wege gefundenen Affinitätsconstanten, woraus sich die Analogie beider Reihen ergiebt. Daſs wirklich das Lösungsvermögen der obigen Säuren für Weinstein ihren Affinitätsconstanten proportional ist, begreift sich leicht aus der Erwägung, daſs jede Säure den Weinstein proportional ihrer Menge sowie Affinität zerlegt. Auffällig ist indeſs, daſs Essigsäure (auf 1 ccm der mit Weinstein behandelten Säure wurde zur Neutralisation 0,27 ccm Barytwasser verbraucht) und noch mehr Propionsäure (auf 1 ccm kamen zur Neutralisation 0,24 ccm Barytwasser) sowie Buttersäure (auf 1 ccm 0,23 ccm Barytwasser) weniger Weinstein lösen als reines Wasser (auf 1 ccm 0,30 ccm Barytwasser). Er erklärt indeſs diese Anomalie dadurch, daſs das Wasser selbst als Lösungsmittel durch den Zusatz einer Säure ähnlich wie durch Alkohol u. s. w. verändert werde. Aus diesem Grunde können auch die obigen Zahlen nicht die Affinitätsconstanten genau repräsentiren; sie sind diese ± einem Antheil, welcher als der „wasserlösliche" bezeichnet werden könnte.

Derselbe untersuchte in Gemeinschaft mit W. Banthisch (2) sowie im Anschluſs an obige Versuche die Löslichkeit der *Sulfate* von *Baryum*, *Strontium* und *Calcium* in Säuren. Die angewendeten Sulfate waren zu dem Ende durchaus rein bereitet worden und kamen in Gestalt eines dicken Breies zur Verwendung. Nach der Behandlung, welche mindestens 24 Stunden in Anspruch nahm, und zwar bei einer Temperatur von 20°, wurde der abfiltrirte Antheil (40 bis 60 ccm) verdampft, wozu Gefäſse von Porcellan dienen konnten, und aus dem Trockenrückstand die in Lösung gegangene Menge des Sulfats bestimmt. Die gebrauchten Säuren waren *Salzsäure*, *Salpetersäure*, *Monochloressigsäure* und *Ameisensäure*. Zieht man sodann die Löslichkeit der Körper in reinem Wasser (nach Calvert für Baryumsulfat 1,24 mg im Liter, nach Marignac für Strontiumsulfat 160 mg, für Calciumsulfat 2062 mg

(1) JB. f. 1888, 21. — (2) J. pr. Chem. [2] 29, 52.

im Liter) von der gefundenen Gesammtlöslichkeit ab, so erhält man:

| | Salzsäure | | | Salpetersäure | | | Monochloressigsäure | | Ameisensäure | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| n | I. | II. | III. | I. | II. | III. | II. | III. | II. | III. |
| 0,2 | 0,017 | 0,29 | — | 0,048 | 0,73 | — | — | — | — | — |
| 0,5 | 0,055 | 0,96 | 7,61 | 0,084 | 1,46 | 9,27 | — | — | — | — |
| 1 | 0,088 | 1,72 | 11,51 | 0,106 | 2,01 | 13,09 | 0,104 | 0,41 | 0,080 | 0,31 |
| 2 | 0,130 | 2,20 | 15,75 | 0,187 | 2,44 | 20,87 | 0,188 | 0,17 | — | — |
| 10 | — | 3,25 | 22,96 | — | 3,22 | 23,36 | — | — | — | — |

In dieser Tabelle sind die unter I stehenden Zahlen die für Baryumsulfat, unter II die für Strontiumsulfat, unter III endlich die für Calciumsulfat gefundenen Gröfsen. Unter n ist der Verdünnungsgrad und zwar in der Weise verzeichnet, dafs die Zahl der ccm (verdünnter) Säure angegeben wird, welche ein „Milligrammäquivalent" davon enthalten. Auch bei diesen Resultaten ist auffällig (analog den oben S. 17 von Ostwald allein festgestellten Zahlen), dafs anscheinend die Monochloressigsäure für Calciumsulfat bei gröfserer Verdünnung des Systems Abnahme der Löslichkeit zeigt. Abgesehen von dieser Anomalie, welche nach der obigen Ostwald'schen Annahme erklärt werden könnte, zeigen die Versuche allgemein, dafs die Löslichkeit der drei Sulfate erheblich steigt, wenn bei gleicher Säuremenge das Wasser zunimmt. Bei gröfserer Concentration ist ferner die Salpetersäure der Salzsäure in ihrer lösenden Wirkung erheblich überlegen, während später, namentlich bei 2- bis 10fach verdünnter Normalsäure eine ziemliche Uebereinstimmung darin erreicht wird. In diesem Stadium entspricht daher das Lösungsvermögen der Säuren ihren Affinitätsconstanten, welche gleich sind. Setzt man Salpetersäure = 100, so zeigen auch die verwendeten organischen Säuren in ihrer lösenden Wirkung ungefähr die Affinitätscoëfficienten (1):

| | $SrSO_4$ | | $CaSO_4$ | |
|---|---|---|---|---|
| | a. | b. | a. | b. |
| Monochloressigsäure | 15 | 5,2 | 16 | 2,5 |
| Ameisensäure . . . | 11 | 4,0 | 15 | 0,9. |

(1) JB. f. 1883, 21.

Die Zahlen a sind aus den ursprünglichen Werthen, b dagegen nach Abzug des „wasserlöslichen" Antheils berechnet, erstere sind somit zu grofs, letztere wahrscheinlich zu klein.

Derselbe (1) hat in Fortsetzung Seiner „Studien zur *chemischen Dynamik*" (2) sich mit der *Inversion* des *Rohrzuckers* befafst. Zunächst stellte Er fest, dafs die Aenderung der Drehung des Zuckers proportional der Aenderung des Gehaltes sei. Zu dem Zwecke invertirte Er eine bestimmte Menge Zuckerlösung mit Schwefelsäure und vermischte diese nach Ausfällung der letzteren durch Baryumcarbonat in wechselnden Verhältnissen mit nicht invertirter Zuckerlösung, wonach Er von Neuem das Drehungsvermögen bestimmte. Es zeigte sich sodann, dafs zwischen den berechneten und gefundenen Gröfsen fast kein Unterschied bemerkbar war. Für die Berechnung der Geschwindigkeitsconstanten der Inversion benutzte Er eine bereits von Wilhelmy (3) 1850 aufgestellte Gleichung $-dZ/d\tau = M.Z.S$ resp. integrirt $lZ_0 - lZ = MS\tau$ oder $lZ_0/Z = MS\tau$, in welcher Z die zur Zeit $\tau$ vorhandene Zuckermenge, S die Säuremenge, M eine Constante und l den natürlichen Logarithmus bedeutet. Diese Gleichung ist identisch mit der früher (4) von Ihm (Ostwald) entwickelten : $\log \frac{b}{b-x} = a.c.t$ resp. $\log \frac{1}{1-\frac{x}{b}} = a.c.t$, worin b die gesammte, x die zur Zeit t (in Minuten) invertirte Zuckermenge bedeutet, während (bei Betrachtung vergleichbarer d. h. äquivalenter Säuremengen) $c = \log \frac{b}{b-x}/a.t$ die Inversions- resp. *Geschwindigkeitsconstante* der Inversion ist und a unverändert bleibt. Somit ist theoretisch auch a.c eine constante Gröfse $= \log \frac{b}{b-x}/t$. Für solche Lösungen, in welchen ein „Grammäquivalent" der Säure

(1) J. pr. Chem. [2] 29, 385 bis 408. — (2) JB. f. 1882, 520; f. 1883, 15, 18. — (3) JB. f. 1850, 171, 175. — (4) JB. f. 1883, 20.

im Liter Flüssigkeit enthalten ist, wäre a = 1 zu setzen. Die Inversionsconstanten folgender Säuren wurden auf die Weise untersucht : *Salzsäure*, *Bromwasserstoff*, *Salpetersäure*, *Chlorsäure*, *Schwefelsäure*, *Aethylschwefelsäure*, *Isäthionsäure*, *Aethylsulfosäure*, *Benzolsulfosäure*, *Ameisensäure*, *Essigsäure*, *Isobuttersäure*, *Monochloressigsäure*, *Dichloressigsäure*, *Trichloressigsäure*, *Glycolsäure*, *Milchsäure*, *Methylglycolsäure*, *Aethylglycolsäure*, *Methylmilchsäure*, *Diglycolsäure*, *Brenztraubensäure*, *Glycerinsäure*, *Oxyisobuttersäure*, *Oxalsäure*, *Malonsäure*, *Bernsteinsäure*, *Brenzweinsäure*, *Aepfelsäure*, *Citronensäure*, *Phosphorsäure*, *Arsensäure*. Vor Allem wurde constatirt, dafs wirklich auch in Praxi die Gröfse a . c für die jeweilige Säure eine Constante sei. Es findet somit der Verlauf der Inversion der einfachen theoretischen Voraussetzung gemäfs statt, nach welcher die in der Zeiteinheit zerlegte Zuckermenge der ganzen, zur Zeit vorhandenen Zuckermenge proportional ist. Ist also a = 1 und a . c somit = c = dem Geschwindigkeitscoëfficienten und geht man ferner aus von c für Salzsäure = 100, so ergiebt sich folgendes :

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| 1) Salzsäure . . . . | 100 | 100 | 100 |
| 2) Bromwasserstoff . | 111,4 | 105,5 | 99,1 |
| 3) Salpetersäure . . | 100,0 | 100,0 | 95,7 |
| 4) Chlorsäure . . . . | 103,5 | 101,8 | 97,2 |
| 5) Schwefelsäure . . | 53,60 | 73,2 | 73,9 |
| 6) Aethylschwefelsäure | 100,0 | 100,0 | 99,3 |
| 7) Isäthionsäure . . . | 91,8 | 95,9 | 98,9 |
| 8) Aethylsulfosäure . | 91,2 | 95,4 | 98,9 |
| 9) Benzolsulfosäure . | 104,4 | 102,2 | 99,5 |
| 10) Ameisensäure . . | 1,53 | 12,4 | 11,5 |
| 11) Essigsäure . . . . | 0,400 | 6,32 | 5,87 |
| 12) Isobuttersäure . . | 0,335 | 5,79 | 5,18 |
| 13) Monochloressigsäure | 4,84 | 22,0 | 20,8 |
| 14) Dichloressigsäure . | 27,1 | 52,1 | 48,0 |
| 15) Trichoressigsäure . | 75,4 | 86,8 | 82,6 |
| 16) Glycolsäure . . . | 1,308 | 11,4 | — |
| 17) Milchsäure . . . | 1,066 | 10,3 | 9,49 |
| 18) Methylglycolsäure . | 1,815 | 18,5 | — |
| 19) Aethylglycolsäure . | 1,872 | 11,7 | — |

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| 20) Methylmilchsäure . | 1,390 | 11,8 | — |
| 21) Diglycolsäure . . | 2,67 | 16,3 | — |
| 22) Brenztraubensäure . | 6,49 | 25,5 | 25,9 |
| 23) Glycerinsäure . . | 1,715 | 13,1 | — |
| 24) Oxyisobuttersäure . | 1,062 | 10,3 | 9,60 |
| 25) Oxalsäure . . . . | 18,57 | 43,0 | 43,0 |
| 26) Malonsäure . . . | 3,08 | 17,5 | 16,9 |
| 27) Bernsteinsäure . . | 0,545 | 7,38 | 7,04 |
| 28) Brenzweinsäure . . | 1,070 | 10,3 | — |
| 29) Aepfelsäure . . . | 1,271 | 11,3 | 10,9 |
| 30) Citronensäure . . | 1,725 | 13,1 | 12,8 |
| 31) Phosphorsäure . . | 6,21 | 24,9 | — |
| 32) Arsensäure . . . | 4,81 | 21,9 | — |

Unter I sind die Constanten selbst, unter II deren Quadratwurzeln und unter III die Quadratwurzeln der Geschwindigkeitscoëfficienten für die Zersetzung des Essigsäure-Methyläthers (1) zusammengestellt; hiernach tritt also, da II und III leidlich übereinstimmen und früher (2) der Parallelismus der Quadratwurzeln aus den Geschwindigkeitsconstanten mit den *Affinitätsgröfsen* nachgewiesen wurde, die gleiche Beziehung auch für die Inversionsgeschwindigkeiten deutlich hervor. Die Bestimmung aber der Affinitätsgröfsen nach der Inversionsgeschwindigkeit ist am wenigsten abhängig von Nebenwirkungen; zunächst da Wasser, einem besonderen Versuche zufolge, Rohrzucker beim Hinstellen im Thermostaten in keiner Weise merklich invertirt und sodann, weil keine Zersetzungsproducte (wie bei der Einwirkung von Säuren auf Ester) auftreten. Sie ist ferner von nahezu unbeschränkter Anwendbarkeit, da sie nur bei Säuren versagt, für welche entweder kein passendes Lösungsmittel vorhanden ist oder welche den Zucker chemisch zersetzen. — Der Arbeit ist zum Schlufs eine Tabelle über die Werthe $\log \frac{b}{b-x}$ für alle Werthe von $\frac{x}{b}$ zwischen 0,001 und 0,999 beigegeben.

(1) JB. f. 1883, 21. — (2) Daselbst, 18.

Beim Studium der „Theilung“ der *Basen* zwischen *Säuren* und umgekehrt fand Petrieff (1), dafs das Gemenge zweier Basen, welches sich in einer gegebenen Quantität Säure lösen, nicht ihren Atomgewichten entsprechen, sowie, dafs das betreffende Verhältnifs nicht immer durch eine gerade Zahl ausgedrückt werden kann. Die Versuche wurden mit einer derartigen Menge Salpetersäure angestellt, dafs sie genügte, eine einzige der gemischten Basen völlig zu sättigen. Es kamen Zinkoxyd und Kupferoxyd, Zinkoxyd und Cadmiumoxyd, Zinkoxyd und Silberoxyd, Kupferoxyd und Cadmiumoxyd, Kupferoxyd und Bleioxyd, Kupferoxyd und Silberoxyd, Cadmiumoxyd und Bleioxyd, Cadmiumoxyd und Silberoxyd, Bleioxyd und Silberoxyd zur Anwendung.

W. de la Croix (2) studirte den Einflufs der Verdünnung auf die Geschwindigkeit der bereits von Ostwald (3) untersuchten Umsetzung von *Acetamid* mit Säuren. Zu jedem Versuche dienten äquivalente Mengen von Säure und Acetamid; dieses kam zu 2,5 Mol. im Liter (2,5 normaler Lösung), die Säuren zu 1,25 Mol. im Liter (1,25 normaler Lösung) in Anwendung. Im Allgemeinen mischte Er 10 ccm Acetamidlösung mit 20 ccm Säure und pipettirte später 9 Proben zu 3 ccm für eine Versuchsreihe ab. Bei gröfserer Verdünnung wurden die 30 ccm auf resp. 50, 100 und 500 verdünnt und für die neun Proben je 5, 10 und 50 ccm genommen. Die Versuchsanordnung war im Uebrigen die gleiche wie bei den Ostwald'schen Versuchen (3) nur mit dem Unterschiede, dafs diejenigen für die Versuchsreihe mit 50 ccm statt unter Petroleum unter Paraffin und zwar in Kölbchen vorgenommen wurden; es konnten sodann nach dem Erstarren des Paraffins ohne Verunreinigung 50 ccm herausgenommen werden. Die Zersetzung resp. Bestimmung des entstandenen Ammoniumsalzes geschah im Azotometer mittelst Bromlauge und wurde dazu ein Correctionswerth in Anwendung gebracht, der als Mittel aus je

(1) Bull. soc. chim. [2] **41**, 316 (Corresp.). — (2) J. pr. Chem. [2] **29**, 478. — (3) JB. f. 1883, 15 ff.

drei oder mehreren Versuchen folgendermafsen zu finden war. Man zersetzt verschiedene Mengen von 0,1 normalem Chlorammonium, gemischt mit soviel 0,1 normaler Acetamidlösung, dafs die Summe der ccm stets gleich 25 ist und berechnet sodann andererseits die Menge von Stickstoff, welche lediglich aus der Chlorammonlösung entwickelt wird, wovon 25 ccm 0,1 normaler Lösung 33,01 (ccm ?) Stickstoff geben. Es fand sich folgendes :

| | Stickstoff | |
|---|---|---|
| | Mittel | Berechnet |
| 20 ccm Acetamidlösung + 5 ccm Chlorammonlösung : | 6,63 | 6,60 |
| 15 " " + 10 " " | 13,20 | 13,20 |
| 10 " " + 15 " " | 19,67 | 19,81 |
| 5 " " + 20 " " | 26,33 | 26,41. |

Die Differenz zwischen den Mittel- und den berechneten Werthen ist die gesuchte Correctionsgröfse, aus der man für jedes mg entwickelten Stickstoffs durch Interpolation die entsprechende Correctur finden kann. Neben dieser Correctur mufs noch eine solche an der Zeit bestimmt werden, welcher betreffende Fehler dadurch entsteht, dafs die Gläschen im Thermostaten sich erst allmählich erwärmen und auch die Abkühlung auf Zimmertemperatur gleichfalls allmählich erfolgt. Dies geschieht mittelst einer Gröfse $\Delta$, welche zu der verbrauchten Zeit t zu addiren und folgendermafsen aufzufinden ist. Man setzt mehrere Reagensröhren mit 3 ccm Flüssigkeit, in welcher 1 ccm normaler Acetamidlösung enthalten ist, unter den für alle Versuche gleichen Bedingungen 15 Minuten lang derselben Temperatur (80°) aus, aber derart, dafs die eine Hälfte der Versuchsröhren ohne Unterbrechung im Thermostaten verblieb, während die andere alle 5 Minuten herausgenommen, abgekühlt und wiederum in den Thermostaten eingesetzt wurde. Bezeichnet man nun mit y das Mittel aus den Versuchen, die ohne Unterbrechung, mit $y_1$ dasjenige aus denen, die mit Unterbrechung angestellt wurden, und bedient man sich ferner für den Umsetzungsvorgang der von Ostwald (1) bereits gegebenen Gleichung $\frac{y}{a - y} = Ct$,

(1) JB. f. 1883, 16.

so lauten die resp. zur Auffindung des $\Delta$ zu gebenden Gleichungen : 1) $\frac{y}{a-y} = C(t+\Delta)$ und 2) $\frac{y_1}{a-y_1} = C(t+3\Delta)$. Hiernach wurde für $\Delta$ die Zahl — 0,611 (in Minuten) gefunden. Endlich brachte Er einige Versuche, die bei sehr wenig niederer (der anfänglichen) Temperatur als die anderen angestellt waren. Dazu wiederholte Er eine Reihe von Versuchen, die bei der Anfangstemperatur (± 80°) im Thermostaten ausgeführt waren, auch bei der Endtemperatur (∓ 80°) desselben, wodurch sich für das Mittel aus je 2 × 7 Versuchen ein Multiplicationsfactor = 1,0028 ergab, mit welchem also die Zahlen zu multipliciren waren, welche aus den Versuchen bei Anfangstemperatur erhalten wurden. — Als Resultat ergab sich allgemein, daſs die *Geschwindigkeit* der Zersetzung von *Acetamid* mit Salzsäure sowie Schwefelsäure *nicht* völlig proportional mit der Concentration derselben zunimmt, sondern, namentlich für letztere Säure, geringer ist. Die Zeitmomente in Minuten der halben Umsetzung sind die folgenden :

| | 1,25 normal | 0,75 normal | 0,375 normal | 0,075 normal |
|---|---|---|---|---|
| Salzsäure | 17,45 | 27,22 | 50,25 | 251,19 |
| Schwefelsäure | 50,00 | 76,17 | 188,98 | 546,45. |

Sie wurden bestimmt vermittelst der schon von Ostwald (1) benutzten Interpolationsformel :

$$t = t_1 \frac{(y-y_2)(y-y_3)}{(y_1-y_2)(y_1-y_3)} + t_2 \frac{(y-y_1)(y_1-y_3)}{(y_2-y_1)(y_2-y_3)} + t_3 \frac{(y-y_1)(y-y_2)}{(y_3-y_1)(y_3-y_2)}.$$

Die relative Geschwindigkeit der Schwefelsäure für Salzsäure = 1 bei den vier verschiedenen Concentrationen stellt sich dann folgendermaſsen fest :

| | 1,25 normal | 0,75 normal | 0,375 normal | 0,075 normal |
|---|---|---|---|---|
| HCl | = 1 | 1 | 1 | 1 |
| $H_2SO_4$ | = 0,349 | 0,35736 | 0,36156 | 0,459676. |

Von J. H. van't Hoff (2) ist ein gröſseres Werk über *chemische Dynamik* erschienen, von dem ein Auszug nicht ge-

(1) In der JB. f. 1883, 15 ff. angeführten Abhandlung. — (2) Amsterdam, Frederik Muller & Co. 1884.

geben werden kann und dessen Eintheilung einem Journal (1) reproducirt ist. — In Bezug auf das gleiche Werk, in welchem unter Anderem das *„chemische Gleichgewicht“* (2) besprochen wird, hat H. le Chatelier (3) auf einige Gesetze desselben aufmerksam gemacht, worauf indeſs hier nur hingewiesen werden kann.

A. Potilitzin (4) veröffentlichte eine ausgedehnte Untersuchung über die Verdrängung des *Chlors* durch *Brom* (5) und über die von einer *Wärmeabsorption* begleiteten Reactionen. Ausgehend von einer Regel (6), nach welcher bei der Einwirkung des Broms auf wasserfreie *Chlormetalle* im äquivalenten Verhältnisse und beim Erwärmen die Quantität des durch das Brom verdrängten Chlors den Atomgewichten der Metalle direct, sowie umgekehrt proportional ist den Quadraten ihrer Valenzen, hat Er seine früheren (5) Untersuchungen zunächst an den Chlorüren des *Kobalts* und *Nickels* erweitert. Die Regel würde also ausgedrückt werden durch $\frac{A}{BE^2}$ = const., in welcher A das Atomgewicht des Metalls, auf dessen Chlorverbindung das Brom einwirkt, B die Quantität des verdrängten Chlors in Procenten und E die Valenz des Metalls bedeutet. Die Chlorüre selbst wurden direct aus den entsprechenden käuflichen Metallen, über welche im fein gepulvertem Zustande sowie unter Erwärmen Chlor strich, bereitet; die Reinigung geschah durch wiederholte Behandlung der gepulverten Rohmasse mit Chlor, wodurch die flüchtigen Chloride (des Eisens, Kupfers, Arsens u. s. w.) von dem so gut wie nicht flüchtigen Chlorür des Kobalts resp. Nickels entfernt wurden. Das so erhaltene *wasserfreie Kobaltchlorür* zeigte durchsichtige blaue Schuppen, das *wasserfreie Nickelchlorür* goldgelbe Krystalle; ersteres geht durch Liegen an feuchter Luft in die gewöhnliche wasserhaltige Verbindung über, letztere sind sehr viel beständiger. Zur

(1) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **3**, 333 (Ausz.). — (2) Lemoine, JB. f. 1882, 3. — (3) Compt. rend. **99**, 786; Chem. News **50**, 289. — (4) Ber. 1884, 1308 bis 1324. — (5) JB. f. 1879, 29 und namentlich JB. f. 1882, 11 f. — (6) JB. f. 1882, 12.

völligen Reinigung müssen beide Verbindungen umkrystallisirt sowie über Schwefelsäure, dann im Luftbade und endlich in einem Strome von Salzsäure und Chlor getrocknet werden. Die Anordnungen der Versuche waren genau diejenigen der früher (1) beschriebenen, mit dem einzigen Unterschiede, dafs das Versuchsrohr zunächst mit trockener Kohlensäure gefüllt, welche nach Hineinbringen der Substanzen erheblich ausgepumpt wurde (100 bis 150 mm). Das Rohr wurde sodann etwa 2 Stunden hindurch auf circa 400° erhitzt. Auf die Art ergab sich, dafs die Menge Chlor, welche durch das Brom je im Kobalt- resp. Nickelchlorür verdrängt wurde, fast gleich war, was mit der oben angeführten Regel übereinstimmt, da Atomgewicht fast, die Valenz der Metalle völlig gleich ist. Da nun bei der Vereinigung der letzteren mit Chlor mehr *Wärme* als bei der mit Brom entbunden wird, so widerstreitet obige Regel den Berthelot'schen Fundamentalsatz vom „Arbeitsmaximum" (2) der *Thermochemie*, und auch die Bildung von Chlorbrom oder *Perbromiden*, welche Berthelot (3) zur Erklärung dieses Phenomens ins Feld führte, kann eine befriedigende Erklärung nicht geben; zunächst weil an sich die Entstehung von Perbromiden bei der gegebenen Reaction sehr unwahrscheinlich ist (zumal ein besonderer Versuch lehrte, dafs eine Vermehrung des Broms über eine bestimmte Grenze hinaus keinen Einflufs auf die verdrängten Chlorprocente ausübt), dann aber weil die etwa wirklich entstandenen Perbromide sich schon im Dissociationszustande befinden würden, so dafs also zu ihrer Bildung ein Wärmemaximum nicht erforderlich resp. untauglich wäre. — Auch bei gewöhnlicher Temperatur kann Brom das Chlor aus den Verbindungen *Chlorsilber*, *Chlorkalium*, *Chlornatrium* und *Chlorbaryum* verdrängen, wenn auch überaus langsam; relativ am raschesten übrigens aus Chlorsilber; gemäfs Berthelot hätte sich aber gerade zeigen müssen, dafs (bei der Beständigkeit des Chlorbroms und der Perbromide in gewöhnlicher Tem-

(1) JB. f. 1882, 12. — (2) JB. f. 1875, 98; vgl. übrigens Rathke, JB. f. 1881, 1106. — (3) JB. f. 1883, 163.

peratur) hierbei die gröfste Menge Chlor durch das Brom verdrängt werden könne. Infolge dessen scheint auch die von Berthelot aufgestellte Gleichung : $RCl + 4Br = RBr_3 + ClBr$ unrichtig zu sein. Trotzdem ist Potilitzin der Meinung, dafs die Resultate Seiner Untersuchungen nicht in Widerspruch mit den Grundsätzen der Thermochemie ständen, da nach Clausius zwar bestimmte Molekularmassen unter sich einen allgemeinen Zustand des Gleichgewichts repräsentiren können, nicht aber in Ansehung der einzelnen Moleküle, deren Geschwindigkeiten selbst bei der allgemeinen Gleichgewichtslage zwischen 0 und ∞ schwanken können. Da nun ferner die Energie der Molekularbewegung gleich Wärme zu setzen ist, so könnte angenommen werden, dafs auf Kosten der Energie eines Theils der Gesammtmoleküle ein anderer Theil eine um so gröfsere besitze, in Folge dessen an dieser Stelle auch Umsetzung von Wärme in Arbeit geleistet werden könne. Da ferner eine von aufsen zugeführte Energie (Wärme) die Vorarbeit für die Arbeitsleistung vollbringt, so ist ganz gut denkbar, dafs ein mit weniger potentieller Energie ausgestatteter Körper, wie Brom, das Chlor verdrängen kann, wenn auch mit einem gröfseren Aufwande von Zeit (auf Kosten der Reactionsgeschwindigkeit). Die Verdrängung des Chlors durch das Brom aus Chlorkalium, -natrium oder -baryum geschieht daher merklich nur bei höherer Temperatur (von 100° anfangend), da sie einen Wärmeaufwand von 4,6 bis 6,8 cal erfordert. Nicht wie Berthelot (1), wonach ein Körpersystem zur Erreichung des Zustandes strebt, bei welchem die gröfste Wärmemenge entwickelt wird, fafst also Potilitzin die chemischen Reactionen auf; sondern Er meint, dafs die Stabilität eines Systems durch ein gewisses Gleichgewicht zwischen der im System von vornherein vorhandenen Wärmemenge und der Arbeitsmenge der Molekularkräfte in einem gegebenen Momente bedingt wird. Der Wirkungswerth der chemischen *Energie* ist aber von der Gröfse der *Atom-* und *Molekular*gewichte der wirkenden Körper abhängig, sowie von ihrer *Valenz* und der

(1) JB. f. 1875, 93.

Anzahl der Moleküle in der Volumeinheit. Der Verlauf der chemischen Umwandlungen wird daher auch von diesen Gröfsen abhängig sein. — Gegenüber Vorstellungen, welche Potilitzin bezüglich der Abhandlung von B. Rathke (1) über die *Principien der Thermochemie* macht, antwortete Letzterer (2). Dieser hob hervor, dafs Er schon früher (1) das Berthelot'sche Princip des Arbeitsmaximums bestritten habe. Die von Potilitzin gefundene Regel (oben), dafs bei Behandlung verschiedener Chlormetalle mit Brom die Procente des verdrängten Chlors innerhalb einer „natürlichen Gruppe" von Elementen dem Atomgewicht des Metalls proportional seien, sei sehr wahrscheinlich eine scheinbare. — T. S. Humpidge (3) theilte einen Versuch mit, welcher die obigen Thatsachen von Potilitzin, wonach selbst bei gewöhnlicher Temperatur das *Brom* aus *Chlorsilber* Chlor verdrängt, ergänzen resp. erweitern. Er fügte eine äquivalente Menge Brom (in wässeriger Lösung) einem frisch bereiteten, ausgewaschenen Niederschlag von Chlorsilber hinzu und überliefs das Ganze in einer fest mit Draht verschlossenen Stöpselflasche einige Zeit hindurch sich selbst. Er fand dabei, dafs die Verdrängung des *Chlors* mit der Zeit wuchs; dafs sie mit der Temperatur wuchs, konnte er gleichfalls bestätigen. Die Reaction von Brom gegen *Chlormetalle* ist also in Wahrheit ein Procefs, der unter Wärmebindung vor sich geht, eine endothermische Reaction und eine directe Verneinung des Princips von der gröfsten Arbeit.

J. W. Langley (4) hat das „Gesetz" von Gladstone und Tribe (5) wonach bei der Einwirkung von *Kupfer* auf *Silbernitrat* eine derartige *chemische Massenwirkung* sich geltend mache, dafs der jeweilige Procentgehalt der Silberlösung zu der chemischen Thätigkeit im Verhältnifs von 2 : 3 stehe, als unrichtig erkannt. Er vermuthete mit Recht, dafs diese Zahlen nicht unabhängig vom physikalischen Zustand (Concentration) der entsprechenden Lösung sei und zeigte direct, dafs bei Metallfällungen in verdünnter Lösung die chemische Wirkung

(1) JB. f. 1881, 1106. — (2) Ber. 1884, 1445. — (3) Ber. 1884, 1838. — (4) Chem. Soc. J. 45, 633. — (5) JB. f. 1871, 15.

direct in dem Maſse sich ändere als die Masse d. h. der Procentgehalt der Lösung. Die einschlägigen Versuche wurden allgemein derart angestellt, daſs das Kupfer in der Silberlösung rotiren konnte, so daſs eine gleichmäſsige Mischung resp. ein gleichzeitiger Angriff des Metalls gegen die Lösung statthatte und diese gleichmäſsig an Kupfergehalt wuchs. Daſs die Versuche von Gladstone und Tribe ein anderes Resultat gaben, lag also lediglich an dem ungleichmäſsigen Gehalt ihrer Lösungen, welcher nicht regelmäſsig, wie im vorliegenden Falle, zunehmen konnnte.

P. Spindler (1) hat Seine (2) Studien über den Nitrirungsproceſs des *Benzols* ausführlich mitgetheilt, sodann aber auf *Toluol*, *Monochlor-*, *Monobrombenzol*, sowie *o-*, *m-* und *p-Benzoënitroanilid* ausgedehnt. Für die ersteren drei Körper (Toluol u. s. w.) wurde eine 1- und 10 tägige Einwirkung, für die isomeren Benzoënitroanilide eine solche von 1- und 50 stündiger Dauer festgehalten. Die Bestimmung der eingetretenen Nitrogruppen geschah nach dem früher (2) angegebenen Verfahren mittelst Zinnchlorür; wobei zu bemerken war, daſs sonderbarer Weise die isomeren Benzoënitroanilide derart sich verhielten, daſs mit der Anzahl der eingetretenen Nitrogruppen der Widerstand gegen die Wirkung des Zinnchlorürs geringer wurde, so daſs zwei der höchst nitrirten Producte schon bei gewöhnlicher Temperatur fast gänzlich reducirt werden konnten. In folgender Tabelle sind die Ergebnisse der Untersuchungen nebst denen über Benzol übersichtlich zusammengestellt, so daſs die Anzahl der eingeführten $NO_2$-Gruppen für je 100 Molekulargewichte der betreffenden Substanzen angegeben ist. Der Procentgehalt (n) an $NO_2$ ist nämlich $= n = \frac{100 . x . NO_2}{100 M + x(NO_2-H)}$, wenn x die in 100 Molekulargewicht (100 M) eingeführte $NO_2$-Gruppen bezeichnet; für x folgt dann der Werth : $x = \frac{100 . M . n}{100 NO_2 - n(NO_2\text{-}H)}$

$$= \frac{100 M . n}{4593 - n . 44{,}93}:$$

(1) Ann. Chem. 224, 283. — (2) JB. f. 1883, 22.

| $HNO_3$ | $H_2O$ | Benzol | | | Toluol | | Chlorbenzol | | Brombenzol | | Benzoënitranilid | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | | | | | Ortho- | | Meta- | | Para- | |
| | | 1 Tag | 10 Tg. | 150 Tg. | 1 Tag | 10 Tg. | 1 Tag | 10 Tg. | 1 Tag | 10 Tg. | 1 St. | 50 St. | 1 St. | 50 St. | 1 St. | 50 St. |
| 10 ccm | ccm | $NO_2$ | $NO_2$ | $NO_2$ | $NO_2$ | $NO_2$ | $NO_2$ | $NO_2$ | $NO_2$ | $NO_2$ | $NO_2$ | $NO_2$ | $NO_2$ | $NO_2$ | $NO_2$ | $NO_2$ |
| Gew. 1,527 | + 0 | 107,1 | 108,0 | — | 121,2 | 132,0 | 104,6 | 103,6 | 122,5 | 140,2 | 258 | 346 | 260 | 338 | 253 | 372 |
| 10 ccm Gew. 1,500 | + 0 | 93,3 | 93,4 | 93,4 | 94,6 | 114,0 | 88,5 | 93,3 | 107,3 | 115,0 | 210 | 241 | 215 | 224 | 224 | 233 |
| ccm | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 10 | + 1 | 92,6 | 96,0 | 98,0 | — | 87,4 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 10 | + 2 | 90,8 | 92,5 | 95,8 | — | — | — | — | — | — | 97 | 207 | 50 | 201 | 38 | 220 |
| 10 | + 2,5 | — | — | — | — | — | 81,7 | 87,1 | 101,3 | 104,4 | — | — | — | — | — | — |
| 10 | + 3 | 81,4 | 91,0 | 94,3 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 10 | + 4 | 68,4 | 82,9 | 94,9 | — | — | — | — | — | — | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 34 |
| 10 | + 5 | 44,2 | 68,4 | 91,6 | 22,5 | 80,0 | 4,4 | 19,7 | 0 | 66,6 | — | — | — | — | — | — |
| 10 | + 6 | 15,2 | 39,1 | 74,6 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0 |
| 10 | + 7 | 5,0 | 33,4 | 57,7 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 10 | + 7,5 | 2,6 | — | — | 14,5 | 32,8 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 10 | + 8 | 1,4 | 7,8 | 31,3 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 10 | + 9 | — | 2,9 | 15,4 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 10 | + 10 | 0,9 | 0,8 | 5,5 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 10 | + 15 | — | — | 1,4 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 10 | + 20 | 0,7 | — | 0,2 | — | 15,8 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |

Für *Benzol* erscheint der Nitrirungsprocefs im Gegensatz zu den Benzolderivaten wenigstens bei Anwendung der Salpetersäure von 1,500 insofern auffallend, als bei 10- resp. 150 tägiger Einwirkung die conc. Säure nicht so stark wirkte als die mit $^1/_{10}$, sowie auch (für die 150 tägige Einwirkung) die mit $^2/_{10}$ Wasser verdünnte. Im Uebrigen verlief aber die Reaction für die Derivate des Benzols allgemein als wie diejenige für das letztere (1) selbst, namentlich insofern, dafs auch bei diesen Versuchen sich 1) der Nitrirungsprocefs als nicht umkehrbar erwies; 2) dafs die *Masse* (Concentration der Säure) die Nitrirung in ähnlicher Weise beeinflufst, wie die Reactionen nach umkehrbaren Processen; dafs aber 3) das Guldberg-Waage-sche Gesetz (2) der Massenwirkung für die Erklärung jener Gesetzmäfsigkeit *nicht* ausreicht.

G. Hüfner (3) hat Seine (4) Versuche über die gemeinschaftliche Wirkung von *Kohlenoxyd* und *Sauerstoff* auf *Hämoglobin* nunmehr in der Art weiter ausgeführt, dafs Er die Absorption der Gase durch den Blutfarbstoff vom Standpunkte der *Massenwirkung* (5) untersuchte. Statt früher mit Kohlenoxyd und Luft operirte Er nunmehr mit Sauerstoff (statt letzterer) und jenem. In den Versuchen differirte der Kohlenoxydgehalt der Gasgemenge zwischen 4 und 0,1 Proc. und liefsen sich die betreffenden Gemische in einem besonderen *Apparate* leicht gewinnen, der im Wesentlichen aus einer Kugel mit angeschmolzenem Gasmefsrohr bestand. In einem besonderen Schüttelapparat wurde ferner der Blutfarbstoff mit einer bestimmten Menge des Gasgemisches in Berührung gebracht. Zur Herstellung eines Gleichgewichtszustandes erneuerte Er sodann das letztere öfter resp. so lange, bis sich dasselbe beim Schütteln mit der Lösung nicht mehr veränderte. Die Experimente selbst stellte Er in den Monaten Januar und Februar und zwar in einem ungeheizten Raume bei einer Temperatur von 9,5° an. Be-

(1) JB. f. 1883, 23. — (2) JB. f. 1879, 22. — (3) J. pr. Chem. [2] **30**, 68 bis 84. — (4) Hüfner und Külz, JB. f. 1883, 1450 f. — (5) Guldberg und Waage, JB. f. 1879, 22.

zeichnet man mit v die „active *Masse*“ jedes Gases, d. h. das Product aus seinem Partialdruck, seinem Absorptionscoëfficienten und dem Volum der Lösung, das Ganze dividirt durch 760, so läfst sich die active Masse des Kohlenoxyds mit $v_c$ und die des Sauerstoffs mit $v_o$ bezeichnen; die für den Gleichgewichtszustand geltende Gleichung lautet alsdann: $kv_o x = k'v_c . (Q - x)$, in welcher x die Menge der entstandenen Gas-Hämoglobinverbindung und Q die im Anfang vorhandene Menge Blutfarbstoff bedeutet. Aus dieser Gleichung findet man $\frac{k}{k'} = \varkappa = \frac{v_c}{v_o} . \frac{Q - x}{x}$ resp. $x = \frac{Qv_c}{\varkappa v_o + v_c}$. Hierbei ist indefs vorausgesetzt, dafs die angewendete Farbstoffmenge im Anfange sämmtlich als Sauerstoffverbindung (sogenanntes Oxyhämoglobin) zugegen sei. — Wie früher (1) geschah nach der jeweiligen Operation die Bestimmung des vorhandenen Kohlenoxyd- resp. Sauerstoffhämoglobins mittelst des Spectroskops und ergab sich auch in diesen Fällen eine gute Uebereinstimmung mit der Guldberg-Waage'schen (2) Theorie, wie aus einer im Original befindlichen Tabelle zu ersehen ist. Der Werth von $\varkappa$ wurde im Mittel aus 14 Versuchen = 0,005058 gefunden, also für die gewöhnlichen Versuche = 0,005; indefs schwankten die einzelnen Werthe doch in ziemlich weiten Grenzen um die Mittelzahl herum. Die Kenntnifs des richtigen Werthes von $\varkappa$ würde gestatten, für jeden Procentgehalt unserer Atmosphäre an Kohlenoxyd genau anzugeben, wie grofs der Gehalt einer Blutfarbstofflösung an Kohlenoxydhämoglobin sein würde, nachdem die Lösung einige Minuten hindurch mit jener Luft geschüttelt war. Eine entsprechende Berechnung ist von Hüfner in der That mit dem obigen Werthe von $\varkappa$ durchgeführt und sind die einzelnen Daten im Original tabellarisch zusammengestellt. Dafs umgekehrt es nunmehr auf Grund obiger Versuche auch möglich ist, den Procentgehalt einer *Luft* an *Kohlenoxyd* (falls jener kein anderes Gas beigemengt ist) zu bestimmen, geht aus den

(1) Hüfner und Külz, JB. f. 1883, 1450 f. — (2) JB. f. 1879, 22.

mitgetheilten Zahlen selbst hervor; ja Hüfner versuchte sogar, den Kohlenoxydgehalt eines *Leuchtgases* auf gleichem Wege zu ermitteln, was Ihm auch einem Experimente zufolge in der That gelang, mit Hülfe einer Berechnung, die im Original nachgelesen werden kann.

W. Spring (1) hat Seine (2) Versuche über die Bildung von *Sulfiden* durch Druck auch in quantitativer Beziehung näher beleuchtet und zwar wurden zu dem Ende *Schwefelsilber*, *Schwefelblei*, *Kupfersulfid* resp. ein Gemenge dieses mit *Kupfersulfür* untersucht. Vor Allem fand sich, dafs bei gleichbleibendem Druck sehr ungleiche Mengen der Sulfide sich bildeten, im Allgemeinen aber umsomehr, je häufiger die Pressungen wiederholt wurden. Silber verwendete Er in fein gefeiltem, Kupfer im reducirten (mittelst Wasserstoff aus Oxyd), Blei im geraspelten Zustande, den Schwefel endlich fein gepulvert aus Krystallen, nicht in Gestalt von Schwefelblumen. Das Mischen geschah mit Hülfe eines feinen Pinsels, um zunächst Druck zu vermeiden und wurden danach die Gemische in Antheilen von 2 bis 3 g einem wiederholten Druck von 7000 atm unterworfen. Nach der ersten Pressung pulverte Er die erhaltenen Massen von Neuem u. s. w. und verwendete Er zur Analyse gleichfalls die gepulverten, sodann aber mit völlig flüchtigem Schwefelkohlenstoff sorgfältig ausgezogenen Blöcke. Auf die Art erhielt Er aus 100 Thln. der Metall-Schwefel-Mischungen folgende Antheile an Sulfiden :

| | Einmalige Pressung | Zwei Pressungen | Vier Pressungen | Sechs Pressungen |
|---|---|---|---|---|
| Silbersulfid . . . | 4,51 | 12,43 | 46,74 | 69,41 |
| Bleisulfid . . . . | 1,32 | 19,34 | 28,08 | 45,54 |
| {Kupfersulfid CuS | 8,49 | 16,95 | 24,02 | 34,60 |
| {Kupfersulfür $Cu_2S$ | 14,09 | 28,20 | 40,08 | 56,89 |

(1) Bull. soc. chim. [2] 41, 492; Ber. 1884, 1218. — (2) JB. f. 1883, 28 und 29.

Es zeigte sich übrigens, dafs lediglich beim Pulvern der nach der ersten Pressung erhaltenen Massen (bei Silber constatirt, nach bekannten Analogen) sich wiederum eine neue Menge Sulfid bildete, und ferner ergab sich, dafs lediglich die Zeit, selbst ohne Druck, die Sulfide aus den Elementen zu bilden im Stande ist. Ein Block aus Silber und Schwefel ergab nach zweimaliger Pressung, sowie nach Verlauf von circa einem Jahre statt 12,43 Proc. (nach der Tabelle) 41,63 Proc. Sulfid, und Analoges bemerkte Er an einem Block aus Schwefelkupfer. — Gegenüber Jannettaz (unten) führte Er aus, dafs allerdings der Druck allein, aber nur wiederholter Druck die Bildung chemischer Verbindungen erzeugen könne. — Endlich erwähnte Er, dafs Er Seine Versuche in Gegenwart von Oechsner de Coninck zu wiederholen Gelegenheit hatte, welcher Letzterer sich infolge dessen von der Richtigkeit derselben haben überzeugen können.

E. Jannettaz (1) hat abermals (2) gegen die Spring-schen Versuche (3) der Bildung von *Verbindungen* durch Druck eine kleine Polemik erscheinen lassen, in welcher Er allerdings das Meiste der Schlufsfolgerungen von Spring gelten läfst, aber meint, dafs eine eigentliche *Krystallisation* der Körper durch Druck nicht möglich werden könne, sondern nur Schichtenbildung. Im Uebrigen erkennt Er an, dafs eine wirkliche Verbindung (von *Sulfiden* z. B.) durch wiederholte starke Drucke aus den Elementen, wenn auch nur in geringen Mengen, erzeugt werden könne; obwohl Er meint, dafs diefs lediglich geschehe vermittelst der grofsen Wärmemenge, welche bei dem angewendeten hohen Druck (8000 atm) frei werde. — In Rücksicht auf ein Referat über obige Bemerkung von Jannettaz, welches von Gabriel in den Berliner Berichten (4) erschien, brachte W. Spring (5) einen Aufsatz, in welchem Er darthat, dafs die Gabriel'sche Darstellung die wahre Ansicht von

(1) Bull. soc. chim. [2] **41**, 114. — (2) JB. f. 1883, 30. — (3) Daselbst, 28 und 29; sowie diesen JB. oben. — (4) Ber. (Ausz.) 1884, 98. — (5) Ber. 1884, 1015.

Jannettaz nicht repräsentire. — L. Gabriel (1) antwortete sodann.

E. Jannettaz (2) brachte ferner einen Artikel gegen Mallard (3) über *Schichtenbildung* (Schieferbildung), welche sich im Uebrigen wesentlich auf eine frühere Arbeit von Ersterem (4) bezieht, betreffs die Wärmeleitung und Spaltbarkeit einaxiger Krystalle, sowie auf eine im Jahre 1875 veröffentlichte Abhandlung (5), in welcher Er ausführte, daſs bei der Compression fester Körper die Anziehung der Theilchen nicht immer in der Richtung des Drucks, sondern bei stärkerem Druck senkrecht dazu stattfinde. Auf die Art erklärt Er die Schichtenbildung der *Metalle*, Thone u. s. w. in der Natur sowohl wie auch durch künstlichen Druck. Beim *Thon* constatirte Er dieſs durch einen besonderen Versuch, welchen ersteren Er im feuchten Zustande derart comprimiren konnte, daſs Er schieferige Blätter erhielt, auf welchen Ellipsen, hervorgebracht durch die Wärmeleitung der Schichten, aufgezeichnet waren.

V. Meyer (6) schrieb einen recht lesenswerthen, populärwissenschaftlichen Aufsatz über die *Atomtheorie*, welcher im Uebrigen indeſs neue Daten nicht enthält.

A. R. Leeds (7) hat in Rücksicht auf die einschlägigen Arbeiten von Carius (8), Löw (9), Böttger (10), Than (11), Struve (12), sowie Zöller und Grete (13) über die Bildung (resp. Nichtbildung) von *Ozon*, *Wasserstoffsuperoxyd* und *Ammoniumnitrit* einen *Apparat* construirt, um zu entscheiden, ob durch Verbrennung von *Wasserstoff* oder wasserstoffhaltigen Substanzen jene Körper wirklich gemeinschaftlich entstehen. Der Apparat bestand im Wesentlichen aus einer Verbrennungskammer und einem untergesetzten, zur Aufnahme der Verbrennungsproducte

(1) Ber. 1884, 1017. — (2) Bull. soc. chim. [2] **41**, 117. — (3) In einem 1884 erschienenen Werke. — (4) JB. f. 1872, 3. — (5) In den JB. nicht übergegangen. — (6) Arch. ph. nat. [3] **11**, 484. — (7) Am. Chem. Soc. J. 1884, 8; Chem. News **49**, 237. — (8) JB. f. 1874, 215. — (9) JB. f. 1871, 218. — (10) JB. f. 1870, 219. — (11) JB. f. 1870, 216. — (12) JB. f. 1870, 199. — (13) JB. f. 1877, 226.

bestimmtem Gefäfs, welches mit Condensationsgefäfsen in Verbindung war. In den Verbrennungsraum trat die Luft durch eine Waschflasche ein, nachdem sie vorher erhitzten Asbest, Wasser, Kaliumpermanganat, Kali, Schwefelsäure und Nefsler's Reagens durchstrichen hatte. Die Verbrennung selbst geschah durch den elektrischen Strom. Ozon wurde dabei in keinem Falle gefunden, hingegen salpetrige Säure resp. Ammoniumnitrit in ziemlicher Menge und endlich auch Wasserstoffsuperoxyd. Nur diese letzteren beide Producte bilden sich bei dem angegebenen Procefs sicherlich, die Bildung von *Ozon* ist unwahrscheinlich oder mindestens ungewifs. Hiernach scheint also der *Sauerstoff* bei einer derartigen Verbrennung resp. der erhöhten Temperatur nicht in seine Elementaratome zu zerfallen.

Aus einer Abhandlung über die Gröfse der *Atome* (resp. *Moleküle*) von W. Thomson (1) ist zu entnehmen, dafs nach Untersuchungen über Contactelektricität die Moleküle von *Zink* und *Kupfer* nicht viel, wenn überhaupt kleiner sein können als $^1/_{100000000}$ im Durchmesser. Aus der Eigenschaft dünner Häutchen folgerte Er ferner, dafs innerhalb einer Dicke von $^1/_{10000000}$ nur eine kleine Anzahl *Wasser*moleküle liegen können.

L. Hugo (2) machte Mittheilung über eine äufserst hypothetische Art, Figuren einfacher Körper (resp. von *Atomen*) nach sogenannten *Protoatomen* zu construiren, welche letztere nach der Prout'schen Hypothese = 1 zu setzen, also mit dem Atomgewicht gleich Wasserstoff in Rechnung zu bringen sind. Das Atomgewicht des Lithiums = 7 wäre = 6 + 1, so dafs die sieben Protoatome hiernach ein reguläres Octaëder bildeten, in welchem mit der Zahl 7 der Mittelpunkt und die 6 Spitzen zum Ausdruck kämen. Weiter auf Seine Anschauungen und Betrachtungen einzugehen, ist hier nicht der Ort.

Nach M. Langlois sind *Gase* zu definiren als von einander unabhängige molekulare Systeme, aus *Atomen* gebildet,

(1) Ann. Phys. Beibl. **8**, 480. — (2) Compt. rend. **98**, 1596.

welche unter sich durch anziehende Kräfte verbunden sind und sich auf der Peripherie gröfster Kreise der als Kugeln gedachten Molekülloberflächen bewegen. Die *Moleküle* sind elastisch, sie berühren sich stets gegenseitig und ist eine etwaige translatorische Bewegung stets mit einer rollenden, von Molekül an Molekül, verbunden. Das Gesetz der *Atombewegung* läfst sich durch die Formel $\frac{Mv^2}{2} = \frac{4}{3}\pi\varrho^3 Pg$ ausdrücken, in welcher M die Summe der Atommassen im Molekül, v die Geschwindigkeit auf der Peripherie der Molekülkugel mit dem Radius $\varrho$, P den äufseren Druck (in kg pro Oberflächeneinheit), g die Constante der Schwerkraft bedeutet. Aus dieser Formel leitet Er ferner für die *spec. Wärme* die neue : $C = \frac{\pi}{9E} PgV\alpha$ ab, worin V das von einem kg Gas eingenommene Volum, $\alpha$ den Ausdehnungscoëfficienten bezeichnet und E = 425 ist. Diese Formel zeigte sowohl in Anwendung auf zweiatomige als auch zusammengesetzte Gase gute Uebereinstimmung mit den Zahlen von Regnault.

C. Fromme (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die Aenderung des Molekularzustandes von *Eisen* durch Glühen und Ablöschen fortgesetzt. Er fand von Neuem, dafs bei den angewendeten Eisensorten (Drähte und Stäbe, Gufseisen, Roheisen und Schmiedeeisen), mit Ausnahme des *galvanoplastischen* Eisens, die frühere Beobachtung bestätigt, wonach das spec. Gewicht des Metalls eine (theilweise sehr bedeutende) Abnahme (resp. das *Volum* eine Zunahme) infolge wiederholten Ausglühens zeigt. Hiernach scheint also die Ursache des verschiedenen Verhaltens des reinen gegenüber dem Handelseisen die zu sein, dafs letzteres Kohlenstoff enthält. Bei der Ablöschung indefs erfolgte eine Zunahme des spec. Gewichts, nicht nur von Eisendrähten und Schmiedeeisen, sondern auch dem galvanoplastischen Eisen, obschon diese für letzteres sehr gering war;

(1) Ann. Phys. [2] **22**, 371; Phil. Mag. [5] **18**, 473. — (2) JB. f. 1879, 1096.

sämmtliche andere Eisenmaterialien dagegen (Stahldrähte, Roheisen, Gufseisen) erhielten beim Procefs des Kühlens nicht eine Zunahme, sondern Abnahme des spec. Gewichts (Zunahme des Volums), am meisten der *Stahl*. Auch für diese Eigenschaften scheint der Kohlegehalt des Eisens bedingend zu sein, wenn auch ein Gesetz oder eine Regel hierfür sich nicht finden liefs. Es ist wahrscheinlich, dafs eine Volumänderung als Folge des Ablöschens bei Körpern, welche die Wärme gut leiten (wie die Metalle), überhaupt nur bei gleichzeitigem Eintritt chemischer Processe stattfinden kann. Was die Beziehungen der Aenderung der Dichte zu der *Härtung* des *Stahls* betrifft, so scheint es, dafs letztere mit der gleichzeitigen Aenderung der Dichte nichts zu thun hat. Gegenüber Eisendrähten, von denen einer nach der Ablöschung an Dichte abnahm, der andere zunahm, beobachte Er gleichzeitig hierbei das Eintreten einer Erhärtung, die gröfser war beim plötzlichen Löschen als bei langsamer Abkühlung. Zudem war das galvanoplastische Eisen beim Ablöschen nicht härter geworden. Das Eintreten der Härtbarkeit bei Metallen überhaupt scheint durch eine chemische Aenderung bewirkt zu werden, da es sich zeigte, dafs Platin und Kupfer durch Löschen nicht härter wurden als durch langsames Abkühlen. Die Härtung des *Eisens* beruht also (wie auch sonst bekannt *F.*) hauptsächlich auf einer chemischen Verbindung des *Kohlenstoffs* mit demselben, was auch daraus zu schliefsen war, dafs die betreffenden Stahlstäbe einen weichen Kern nicht besafsen, vielmehr völlig homogen in Härte erschienen. Indefs meint Fromme, dafs die Ursachen der chemischen Bindung die Druckkräfte sind, die bei der plötzlichen Contraction der Eisenmasse durch Ablöschen entstehen (1).

Th. Carnelley (2) hat Seine (3) Untersuchungen über die Beziehungen der physikalischen Eigenschaften der *Elemente* (*Schmelzpunkt*, *Siedepunkt* und *Bildungswärme*) weiter ausge-

(1) Vgl. über Verbindungen fester Körper durch Druck die Versuche von Spring: JB. f. 1878, 63; f. 1880, 82; f. 1882, 1356; f. 1883, 28 ff. — (2) Phil. Mag. [5] 18, 1. — (3) JB. f. 1882, 4.

dehnt und in einer gröſseren Abhandlung niedergelegt. Aus dem im Original zusammengestellten Tabellen kann an dieser Stelle nur folgendes hervorgehoben werden : 1) Wenn in einer Reihe von binären normalen Verbindungen eines der Elemente (Cl, Br, J) sämmtlichen gemeinschaftlich ist, so sind deren Schmelz- und Siedepunkte sowie Bildungswärmen periodische Functionen des anderen Elements. 2) In einer normalen (anorganischen) *Halogenverbindung* wächst der Einfluſs eines jeden Elements auf Schmelz- oder Siedepunkt mit der Erhöhung seines Atomgewichts, während Er abnimmt mit der Abnahme des Atomgewichts des damit verbundenen anderen Elements. Diese Sätze, welche für die untersuchten Verbindungen mit Zahlenwerthen belegt wurden, führten Ihn dazu, umgekehrt *Schmelzpunkt* und *Siedepunkt* einer Reihe von anorganischen *Bromverbindungen* nebst Tetrabromkohlenstoff zu berechnen, die mit den bekannten Daten durchweg gute Uebereinstimmung zeigten; sowie auch für solche anorganische Halogenverbindungen zu berechnen, deren Schmelz- und Siedepunktsbestimmungen noch nicht vorliegen. Auch brachte Er Beispiele, das *Atomgewicht* eines unbekannten resp. eines Elements, dessen Verbindungen lediglich gut studirt seien, mit Hülfe obiger Regelmäſsigkeiten zu ermitteln.

Derselbe (1) besprach auch das Vorkommen der *Elemente* in der Natur in Rücksicht auf das *periodische Gesetz* (2) und zwar namentlich darauf, daſs 1) obgleich alle Elemente, welche der gleichen Gruppe angehören, nahe Beziehungen zu einander aufweisen, doch die Elemente der geraden Reihen zu einander in näherer Beziehung stehen als zu denen der ungeraden, sowie umgekehrt auch die, ungeraden Reihen angehörenden Elemente näher zu einander stehen als zu denen der geraden; daſs 2) aber bei den Elementen der zweiten Reihe sich vom Kohlenstoff zum Fluor, sowie in der dritten vom Natrium zum Silicium die unter 1) gegebene Regel häufig umgekehrt zu

(1) Phil. Mag. [5] **18**, 194; Ber. 1884, 2287; Chem. News **50**, 242. — (2) JB. f. 1871, 5 ff.

unterpretiren ist; dafs 3) die Elemente der 8. Gruppe erscheinen, als bildeten sie einen stufenweisen Uebergang von den geraden zu den ungeraden Reihen resp. von den fallenden zu den steigenden Theilen der Curve nach L. Meyer (1). Diefsbezüglich fand Er zunächst, dafs *Elemente*, welche ungeraden Reihen angehören, der Regel nach leicht in den freien Zustand überzuführen sind, während das Umgekehrte für die den geraden Reihen angehörenden gilt; und zwar bilden die einzigen Ausnahmen von dieser Regel : Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Natrium, Magnesium, Aluminium und Silicium, welches Verhalten sich durch die in 2) ausgedrückte Gesetzmäfsigkeit erklären läfst, sowie die Elemente der Gruppe VIII (nach Mendelejeff) (2). Mit dieser Reducirbarkeit steht nun das Vorkommen der Elemente im freien Zustande in der Natur im innigen Zusammenhang, denn Elemente, welche geraden Reihen angehören, finden sich (mit Ausnahme von Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Gruppe VIII) *niemals* in der Natur im freien Zustande, während die ungeraden Reihen angehörenden Elemente *allgemein* und manchmal sogar *häufig* in diesem Zustande dort angetroffen werden (Kupfer, Silber, Gold, Quecksilber, Arsen, Antimon, Wismuth, Schwefel, Selen, bisweilen auch Blei und Zinn). Von den Elementen der letzteren Gattung zeigen jedoch Chlor, Brom, Jod, Fluor, Zink und Phosphor bemerkenswerthe Ausnahmen sowie Natrium, Magnesium, Aluminium und Silicium (letztere durch Regel 2) zu erklären). — Ueber das Vorkommen der Elemente im *verbundenen* Zustande in der Natur giebt Carnelley gleichfalls Regeln (von denen indefs Chlor, Brom, Jod, Fluor und die Gruppe VIII auszuschliefsen sind) derart, dafs diejenigen Elemente, welche *ungeraden* Reihen angehören, in der Natur gewöhnlich als *Sulfide* (auch Selenide, Telluride, Arsenide) oder auch Doppelsulfide vorkommen, d. h. in Verbindung mit einem negativen Element, welches einer ungeraden Reihe angehört, und nur in sehr wenigen Fällen als Oxyde. Diejenigen Ele-

(1) JB. f. 1870, 9 ff. — (2) JB. f. 1871, 5 ff.

mente indefs, welche *geraden* Reihen angehören, finden sich im Gegentheil in der Regel als *Oxyde* oder Doppeloxyde (Silicate, Carbonate, Sulfate, Aluminate u. s. w.) vor, d. h. in Verbindung mit einem negativen Element, welches ebenfalls einer geraden Reihe angehört, und niemals als Sulfide. Die Elemente der Gruppe VIII kommen mit Ausnahme von Eisen, Kobalt und Nickel niemals im verbundenen Zustande vor; von letzteren Körpern aber erscheint das *Eisen* meistens als Oxyd, aber auch häufig als Sulfid, das *Kobalt* meistens als Sulfid, manchmal als Oxyd, das *Nickel* endlich fast immer als Sulfid oder Arsenid und nur selten als Oxyd. — Die *Halogene* endlich, Chlor, Brom, Jod und Fluor, also die am meisten negativen Elemente, finden sich in der Natur vereinigt mit den am meisten positiven Metallen und niemals (abgesehen von einigen Metalloxychloriden und -sulfochloriden) in Verbindung mit Sauerstoff oder Schwefel. Obige Thatsachen können in Rücksicht auf Lothar Meyer's (1) Curve der Elemente folgendermafsen interpretirt werden: Elemente, welche auf fallenden Theilen der Curve stehen, sind schwer reducirbar und finden sich in der Natur niemals im freien Zustande oder als Sulfide, sondern stets als Oxyde resp. Doppeloxyde, während diejenigen, welche auf steigenden Curvenästen stehen, sich leicht reduciren lassen, fast immer in freiem Zustande sowie auch als Sulfide und sehr selten als Oxyde vorkommen.

Derselbe (2) stempelte auch die *Farbe* der chemischen *Verbindungen* zu einer Function der *Atomgewichte* der sie bildenden *Elemente*. Da die Farbe der chemischen Verbindungen wenigstens von der Temperatur, der Menge des in einer binären Verbindung befindlichen elektronegativen Elements (3), sowie endlich den Atomgewichten der die Verbindungen bildenden Elemente abhängt, so nahm Er die letztere Relation zum Gegenstande Seiner Untersuchungen. Ackroyd (4), welcher *Chrom-*

(1) JB. f. 1870, 9 ff. — (2) Phil. Mag. [5] **18**, 130; Ber. 1884, 2151; Chem. News **50**, 193. — (3) Siehe namentlich Ackroyd, JB. f. 1876, 188. — (4) In der JB. f. 1876, 188 erwähnten Abhandlung.

*verbindungen* zu Seinen Versuchen verwendete, constatirte 1) dafs erstere mit steigender Temperatur mehr und mehr dem rothen Ende des Spectrums sich nähern und darüber hinaus in Braun und Schwarz übergehen; 2) dafs in binären Verbindungen eine Zunahme der Menge des elektronegativen Elements gleichfalls eine Farbenveränderung nach dem rothen Ende des Spektrums hin hervorbringe, sowie ferner ebenso in Braun und Schwarz; 3) dafs endlich in Rücksicht auf das Atomgewicht der Satz gelte : je höher dasjenige der Elemente A, B, C u. s. w. steige, desto mehr sich die Farbe der betreffenden Verbindung dem rothen Ende des Spectrums nähere und in manchen Fällen darüber hinaus in Braun und Schwarz sich verwandele, folgender Scala gemäfs :

Farbenveränderung mit steigendem Atomgewicht der Elemente A B C u. s. w.

$\longrightarrow$

Weifs (farblos), Violett, Indigo, Blau, Grün, Gelb, Orange, Roth, Braun, Schwarz.

Nach Carnelley ist es indefs der Fall, dafs letztere Regel nur dann gültig ist, wenn A, B, C u. s. w. Elemente sind, welche der gleichen Untergruppe angehören. Oxyde können in Folge dessen nicht mit den entsprechenden Sulfiden, Seleniden und Telluriden verglichen werden, Fluoride nicht mit den entsprechenden Chloriden, Bromiden und Jodiden, weil Fluor und Sauerstoff den geraden, Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Selen und Tellur den ungeraden Reihen angehören. Aus den beigegebenen Tabellen, in welchen die Erscheinungen der untersuchten Verbindungen, zu welchen die Halogenverbindungen, Sulfide, Selenide, Telluride, Fluoride, Oxyde, Sulfate, Selenate, Tellurate, Arsenite, Arseniate, Chromate sowie die Schwefelantimonverbindungen von *Natrium*, *Kupfer*, *Silber* und *Gold*, die Halogenüre, Sulfide, Selenide, Telluride, Oxyde, Chromate von *Magnesium*, *Zink*, *Cadmium*, *Quecksilber*, die Halogenüre, Sulfide, Telluride, Oxyde, Phosphate und Arseniate von *Aluminium*, *Gallium*, *Indium*, *Tellur*, die Halogenüre, Sulfide, Selenide, Telluride und Oxyde von *Phosphor*, *Arsen*, *Antimon* und *Wismuth*, sowie endlich die Quecksilber-, Thallium-, Kobalt-, Nickel-, Iridium- und Platinverbindungen von *Chlor*, *Brom* und *Jod*

herangezogen wurden — ist ersichtlich, daſs Er in sehr vielen Fällen die obige Regel zu bestätigen vermogte. Von 462 Fällen ergaben sich indeſs 14 Ausnahmen. Die theoretische Erklärung dieses Phänomens findet Er in Gemeinschaft mit J. W. Capstick in den verschiedenen Schwingungsperioden der *Moleküle*, die um so gröſser sein werden, je dichter die Masse der letzteren ist. Ist die Schwingungszeit der Moleküle so gering, daſs sie mit irgend einer Schwingung auſserhalb des violetten Endes des Spectrums zusammenfällt, so kann keine sichtbare Schwingung absorbirt werden und die Farbe der Substanz wird weiſs erscheinen und zwar so lange, bis (durch Substitutionen) die Molekülmasse so groſs wird, daſs die Schwingungsperiode oberhalb des violetten Endes fällt, wenn die violetten Strahlen absorbirt werden, und das Salz wird sich dann mit der Complementärfarbe des Violett, als Grüngelb, zeigen. Wird die Masse des Moleküls noch gröſser, wächst mithin ihre Schwingungsdauer noch mehr, so beginnen die blauen Strahlen absorbirt zu werden und das unabsorbirte Licht vereinigt sich zu Gelb u. s. w., so daſs nach Absorption der grünen Strahlen der Körper orange, dann nach Auslöschung des Gelb roth und endlich, nachdem das Roth absorbirt ist, schwarz erscheint. — Für den Einfluſs der *Temperatur* auf die Farbe wäre festzuhalten, daſs bei erhöhter Temperatur die Cohäsion zwischen den Molekülen gelockert wird, wodurch diese veranlaſst werden, langsamer zu schwingen, so daſs also, wenn die Schwingung nicht völlig harmonisch ist, die Schwingungs*periode* (was sonst nicht geschehen würde) sich vergröſsert. Es tritt dann also naturgemäſs bei erhöhter Temperatur die gleiche Farbenveränderung ein, welche bei der Vergröſserung der Masse der Moleküle hervorgebracht wird. — Endlich meint Er, könne man, um die Farbenscala der Verbindungen als *periodische Function* der Atomgewichte erscheinen zu lassen, eine Curve construiren, (in welcher die Ordinaten die Atomgewichte der positiven Elemente repräsentiren die Abscissen aber eine Farbenscala, welche von Schwarz durch Braun, Roth, Orange, Gelb, Grün u. s. w. bis Weiſs auf-

steigt), welche derjenigen von Lothar Meyer (1) für die Elemente ähnlich sei.

J. Newlands (2) machte eine Prioritätsreklamation bezüglich der Entdeckung des *„periodischen Gesetzes"*. In der That ist Er es gewesen, welcher in ihrer Allgemeinheit die später von Mendelejeff (3) und Lothar Meyer (4) ausgeführten Beziehungen der Elemente unter sich, die heute als „periodisches Gesetz" bekannt sind, zuerst erkannte und veröffentlichte. Die betreffenden Mittheilungen sind, allerdings ganz kurz, im Jahresbericht (5) seinerzeit erschienen. Wesentlich stellte Er insbesondere damals ein „Gesetz der Octaven" auf, welches zeigte, dafs nach aufsteigendem Atomgewicht je das 1ste, 8te, 15te, 22te u. s. w. resp. 2te, 9te, 16te, 23te u. s. w. Element in ihren chemischen Eigenschaften eine natürliche Gruppe bilden.

Nach einer Berechnung von E. J. Mills (6) zeigen die *Atomgewichte* (y) der *Elemente* eine derartige Regelmäfsigkeit, dafs sie der Gleichung $y = p . 15 - 15 (0,9375)^x$ genügen, in welcher letzteren p = 1, 2, 3 u. s. w. zu setzen ist. — Die Zahl 0,9375 = 15/16 wurde als Mittel aus 37 Berechnungen, im Uebrigen willkührlich, gefunden; x ist ebenfalls willkührlich, überschreitet aber die Zahl 50 (für Platin) nicht. Es ergab sich ferner aus der Zusammenstellung für p = 1 u. s. w. bis 16 eine Eintheilung der Elemente in 16 Gruppen derart, dafs dadurch die Mendelejew'sche Reihe (7) in 16 horizontale Abtheilungen: Li bis N, O bis Si, P bis Sc, Ti bis Co, Cu bis As, Se bis Zr, Nb bis Ru, Pd bis Sb, J bis Cs, Ba bis Di, Sm, Er und Yb, Ta bis Pt, Au bis Bi, Ng, Tho und Ur eingetheilt wird. — Nimmt man für die Zahl 0,9374 den Bruch 15/16, so würde die obige Gleichung zu schreiben sein $y = p . n - n(\frac{n}{n+1})^x$, in welcher n für alle Elemente, mit Ausnahme des Wasserstoffs, = 15 zu setzen wäre.

(1) JB. f. 1870, 9 ff. — (2) Ber. 1884, 1145. — (3) JB. f. 1869, 9; f. 1871, 5, 9. — (4) JB. f. 1870, 9. — (5) JB. f. 1864, 16; f. 1865, 17. — (6) Phil. Mag. [5] 18, 393. — (7) JB. f. 1869, 9 f.; f. 1871, 5 f.

C. A. Seyler (1) schlug eine Methode vor zur Bestimmung der Anzahl *Atome* im *Molekül*, darin bestehend, daſs Er die Differenz der Dichte der betreffenden Körper unmittelbar vor und nach dem Schmelzen feststellte. Dividirt man sodann nach Ihm diese Zahl durch die experimentell für den Körper bestimmte latente Schmelzwärme, so erhält man die Anzahl der Atome im Molekül. Unter *Dichte* im engeren Sinne versteht Er aber nicht das spec. Gewicht, sondern die intramolekulare Distanz; je gröſser diese, je geringer ist die Dichte und umgekehrt; die Differenz in der letzteren zwischen den verschiedenen Körpern im festen und flüssigen Zustande ist proportional ihrer latenten Schmelzwärme. Zur Berechnung dieser Dichte kann man das relative Gewicht (bezogen auf Wasserstoff) dividiren durch das Molekulargewicht des Körpers. Auf die Weise fand Er bei *Phosphor* die obige Differenz der Dichten = 20,2, welche durch die latente Schmelzwärme des Phosphors (= 5,034) dividirt die Zahl 4 ergiebt; wonach das Molekül des letzteren (wie bekanntlich auch sonst angenommen wird) aus 4 Atomen bestände. Für *Quecksilber* fand Er die Differenz = 2,7 fast gleich mit der Schmelzwärme (2,8), wonach also auch, wie sonst angenommen, das Molekül des ersteren mit seinem Atom identisch wäre.

J. A. Groshans (2) hat Sein „Gesetz" (3), wonach bei den *Siedepunkten* die *Dichten* der Körper proportional ihrem *Atomgewicht* sind, in einer neuen Abhandlung weiter begründet. Er spricht nunmehr Seine Regel aus : die specifischen, bei den Siedepunkten (oder anderen vergleichbaren Temperaturen) gemessenen Dichten sind proportional ihren *Densitätszahlen*, indem Er unter letzteren die Summe der Atome des Moleküls bezeichnet. Ein Körper $C_pH_qO_r$ würde also die Densitätszahlen $n = p + q + r$ besitzen. Bezeichnet man für Körper, im *Gaszustande* verglichen, mit s ihren Siedepunkt, mit T den absoluten

(1) Chem. News 49, 31. — (2) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 3, 105. — (3) JB. f. 1882, 34.

Siedepunkt, so dafs T = 273 + s, so würde $T\frac{n}{a}$ eine Constante bedeuten, wenn a gleich dem Molekulargewicht wäre. Diefs wurde für verschiedene *Aether der Fettreihe* mit 10 At. Wasserstoff nachgewiesen, sowie für folgende Substanzen, bei welchen, wie bei den Aethern, die Constante ± 62,2 betrug :

| | C | H | O | a | n | s | T n/a |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Wasser . . . . . . . . | — | 2 | 1 | 18 | 8 | 100 | 62,2 |
| Propionsäure . . . . . | 3 | 6 | 2 | 74 | 11 | 142 | 61,7 |
| Methyloxacetsäure . . . | 3 | 6 | 3 | 90 | 12 | 198 | 62,8 |
| Isocrotonsäure . . . . | 4 | 6 | 2 | 86 | 12 | 172 | 62,1 |
| Toluol . . . . . . . . | 7 | 8 | — | 92 | 15 | 108 | 62,1 |
| Anisol . . . . . . . . | 7 | 8 | 1 | 108 | 16 | 150 | 62,6 |
| Brenzschleimsäure-Aethyläther . . . . . . | 7 | 8 | 3 | 140 | 18 | 209 | 62,0 |
| Benzoësäure-Methyläther | 8 | 8 | 2 | 136 | 18 | 198 | 62,3 |
| Salicylsäure-Methyläther . | 8 | 8 | 3 | 152 | 19 | 223 | 62,0 |

Bei anderen Aethern der Fettreihe, beispielsweise solchen mit 14 Atomen Wasserstoff, war die Constante = ± 73,6; *Glycerin* besitzt gemeinschaftlich mit seinen Abkömmlingen (den *Aethylinen*) die Constante ± 83,5; die *Chlor*substitutionsproducte des *Toluols* zeigen die Gröfse ± 62,6. Diese Constanten scheinen unter sich eine Reihe zu bilden, sie sind auch im Allgemeinen verschieden für die homologen Verbindungen, so dafs sie mit wachsendem m ($CH_2$) ebenfalls wachsen, obwohl es hiervon Ausnahmen giebt : die zusammengesetzte Aether- und Benzolderivate. Bei diesen läfst sich also der *Siedepunkt* berechnen durch eine von Ihm gegebene, aber ziemlich willkührliche Formel : $Tn/a = 27,8 \sqrt{x}$, resp. $T = 273 + s = a/n \,.\, 27,8 \sqrt{x}$, in welcher x = 1, 2, 3 u. s. w. zu setzen ist, und zwar = 1, wenn Tn/a = 27,80. Letztere Zahl wurde durch die Gleichung $(273 + 100) \,.\, 3/18 \,.\, 1/\sqrt{5} = 27,801$ (s = dem Siedepunkt des Wassers) gefunden, in welcher x = 5 figurirt, da aus der obigen Tabelle hervorgeht, dafs für Wasser der Ausdruck T n/a = ± 62,2 wird. Aber auch andererseits ist der Siedepunkt des Wassers $100 = -273 + 27,8 \,.\, a/n \sqrt{5}$, aus welcher Gleichung sich x = 5

ergeben würde. Für die neun ersteren Werthe von x berechnete Er :

| x | T n/a | x | T n/a | x | T n/a | x | T n/a | x | T n/a |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 27,80 | 3 | 48,15 | 5 | 62,17 | 7 | 73,56 | 9 | 83,41. |
| 2 | 39,32 | 4 | 55,60 | 6 | 68,10 | 8 | 78,63 | | |

— Für *Flüssigkeiten* wurden Constanten für den Ausdruck $v_s$.n/a gefunden, in welchem v das *Volum* beim Siedepunkt s und n wie a die obigen resp. Bedeutungen haben. Auf die Weise hatten z. B. gleiche oder doch ähnliche Constanten: *Methylalkohol, Methylbromid* und *Methyljodid* (± 8,0); *Aethylalkohol, Aethylchlorid, -bromid* und *-jodid* (± 11,8); *(Normal-) Propylalkohol* und *Isopropylalkohol, (Normal-) Propyl-* und *Iso-Propylchlorid* (± 16,5); *(Normal-)* und *Iso-Propylbromid, (Normal-)* und *Iso-Propyljodid* (± 15,2); *Amylalkohol* und *Amylchlorid* (± 25,6); *Amylbromid* und *-jodid* (± 24,4). — Für feste Körper endlich wurde eine Constante v . B/a (worin v das Molekularvolum, B die „Densitätszahlen" und a das Molekulargewicht bedeutet) gefunden, welche je für *isomorphe Salze* mit bestimmten Werthen auftrat. Ueber die „Densitätszahlen" der *Elemente* mufs in dem Original nachgelesen werden. — In einem weiteren Aufsatze hat Derselbe (1) sich noch eingehender mit den *„Densitätszahlen"* von *Metallen* befafst, worauf indefs hier nicht näher eingegangen werden kann.

Die Abhandlung von C. Marignac (2) über die *Atomgewichts*bestimmungen von *Wismuth, Mangan, Zink* und *Magnesium* ist auch an einem anderen Orte (3) erschienen.

Fortsetzung und Schlufs (4) der Arbeit von F. W. Clarke (5) über die Wiederberechnung der *Atomgewichte* ist nunmehr endgültig ausführlich erschienen (6).

Th. Hilditch (7) ist der Meinung, dafs zur Bestimmung des Atomgewichts von *Sauerstoff* ausgegangen werden müsse

(1) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **3**, 310. — (2) JB. f. 1883, 39. — (3) Ann. chim. phys. [6] **1**, 289. — (4) Siehe JB. f. 1883, 33. — (5) JB. f. 1881, 6 f. — (6) Chem. News **49**, 4, 19, 32, 42, 54, 64, 76, 89, 98, 112, 132, 145, 151, 164, 174, 186, 197, 219, 231, 239, 249, 260, 273, 282; **50**, 7, 21, 28, 39, 51, 62, 74, 87. — (7) Chem. News **49**, 37.

von *elektrolytisch* entwickeltem Wasserstoff und nicht von solchem aus Zink und Säure entbundenem. Auch empfiehlt Er, die Wägungen im Vacuum zu machen.

W. N. Hartley (1) hält in Rücksicht auf die Bestimmung des *Atomgewichts* von *Beryllium* = 9,1 nach Humpidge (2) daran fest, dafs, wie aus Seinen (3) optischen Untersuchungen dieses Metalls hervorgehe, dasselbe in diejenige natürliche Gruppe der Elemente gehöre, welche Magnesium und Zink sowie Calcium, Strontium und Baryum einschliefst.

H. Robinson (4) hat eine neue Bestimmung des *Atomgewichts* von *Cer* (5) ausgeführt und zwar ausgehend von einem reinen wasserfreien *Chloride* $CeCl_3$, das Er sich durch Einwirkung von trocknem Chlorwasserstoffgase auf lufttrockenes *Ceriumoxalat* bereitet hatte. Letzteres wurde zu dem Ende anfangs gelinde, sodann allmählich bis auf Rothgluth erhitzt. Das erhaltene Ceriumchlorid war vollkommen weifs; es löste sich in Wasser mit einem zischenden Geräusch unter beträchtlicher Wärmeentbindung zu einer klaren farblosen Lösung. Zur Darstellung des *Oxalats* bediente Er sich eines von Schuchardt bezogenen Handelsproducts, eines Sulfats, welches aufser anderen Metallen ziemlich viel Didym und weniger Lanthan enthielt. 250 g dieses Präparats wurden in gröblich zerriebenem Zustande mit 100 ccm concentrirter Salpetersäure versetzt, das Ganze wurde mit Wasser zu etwa 3 Litern aufgefüllt, den Tag über häufig geschüttelt, in der Nacht absetzen lassen, am anderen Morgen die klare Flüssigkeit abgezogen, mit Schwefelwasserstoff gesättigt, abfiltrirt, zum Filtrate so lange Oxalsäure hinzugefügt, als noch ein Präcipitat erschien, dieses nach dem Absetzenlassen von der obenstehenden Flüssigkeit durch den Heber befreit, sorgfältig mit salpetersäurehaltigem Wasser gewaschen, auf dem Wasserbade getrocknet und erhitzt. Das derart zunächst erhaltene Gemisch der Oxyde wurde in

(1) Lond. R. Soc. Proc. **36**, 462; Chem. News **49**, 171. — (2) JB. f. 1882, 35. — (3) Daselbst, S. 246. — (4) Lond. R. Soc. Proc. **37**, 150; Chem. News **50**, 251. — (5) JB. f. 1882, 21; f. 1881, 7.

Salpetersäure gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade zum Syrup verdampft, die erhaltene Masse auf zwei Bechergläser gegossen, von welchem jeder 1500 ccm kochender verdünnter Schwefelsäure enthielt (20 ccm Schwefelsäure von 1,84 spec. Gewicht in 1000 ccm Flüssigkeit), umgerührt und zum Absetzen hingestellt. Von dem Niederschlage (basisches Ceriumsulfat) konnte die obenstehende klare Masse abgegossen und von Neuem in obiger Weise (Fällung mit Oxalsäure u. s. w.) behandelt werden, wodurch eine neue Menge von basischem Ceriumsulfat entstand. Beide Sulfate liefs Er nunmehr an der Saugpumpe abtropfen, wusch sie mit verdünnter Schwefelsäure und fällte das Waschwasser des letzteren Niederschlages zur Gewinnung von *Lanthan* und *Didym* mit Oxalsäure. Nach einer von Gibbs empfohlenen Methode reinigte Er nunmehr das (getrocknete) Ceriumsulfat in folgender Weise. Er löste es in starker Salpetersäure, fügte der Lösung etwas Bleisuperoxyd hinzu, kochte, bis eine Probe der Lösung durch Baryumnitrat nicht mehr gefällt wurde, liefs absetzen und verdampfte die klar abgegossene Lösung auf dem Wasserbade bis zum dicken Syrup. Letzterer wurde mit kochender verdünnter Salpetersäure behandelt (25 ccm starker Säure zu 1000 verdünnt), wodurch ein basisches Nitrat sich beinahe quantitativ abschied, dieses abgesaugt, ein wenig mit verdünnter Salpetersäure gewaschen, auf dem Wasserbade zur völlig harten Masse eingetrocknet, danach zerrieben mit kochender verdünnten Salpetersäure obiger Stärke durchtränkt, einige Zeit hindurch auf dem Wasserbade erhitzt, das klare Flüssige abgegossen, das Präcipitat auf einem Filter abgesaugt und so lange mit der Säure gewaschen, bis eine mit Salzsäure aufgenommene Probe nach der Concentration keine Spur eines Absorptionsbandes von Didym mehr zeigte. Hiernach ist das basische Ceriumnitrat, welches nur noch etwas Blei enthält, mit Chlorwasserstoffsäure zur Umwandlung ins Chlorid zu erhitzen, dieses sodann vom gröfsten Theil der überschüssigen Säure durch Verdampfen zu befreien, in Wasser zu lösen, mit Schwefelwasserstoff zu behandeln, diesen nach dem Abfiltriren durch Kochen der Lösung fortzuschaffen, von Neuem

zu filtriren, von einem Eisengehalt durch Einleiten von Chlor und Hinstellen der Masse zu befreien und sodann die klare Lösung durch Oxalsäure zu fällen. Das erhaltene reine *Ceriumoxalat* mufs dann noch mit zweiprocentiger Salzsäure sowie endlich mit kochendem Wasser gewaschen werden. Eine einfachere Methode der Trennung des *Cers* von *Lanthan* und *Didym* als die soeben beschriebene besteht übrigens darin, dafs man die erste Lösung der gemischten Nitrate zur völligen Trockne verdampft, die braune Masse über der Flamme so lange erhitzt, bis sie hellgelb geworden und diese nunmehr mit kochender verdünnter Salpetersäure behandelt, wodurch Lanthan und Didym völlig aufgelöst werden, während das Cer fast sämmtlich als basisches Nitrat zurückbleibt. — Zur Ueberführung ins *Ceriumchlorid* nahm Er für jede Operation 10,5 g in einer ziemlich weiten, 8 Zoll langen Glasröhre. Die Operation wurde in einem Paraffinbade ausgeführt und war die Anordnung für das Ueberleiten des Chlorwasserstoffs derart, dafs dieses aus 12 Theilen Kochsalz mit 20 Thln. Schwefelsäure und 8 Thln. Wasser (in gelinder Wärme) entwickelt, durch eine Woulf'sche Flasche mit Schwefelsäure sowie zwei mit Chlorcalcium gefüllte U-Röhren, dann wieder durch Schwefelsäure und endlich durch ein U-Rohr mit Asbest geleitet wurde, ehe es zum Oxalat kam. Den Ueberschufs liefs Er durch Wasser nach Einleiten in Schwefelsäure absorbiren. Die verwendete Woulf'sche Flasche war eine dreihalsige, um, wenn nöthig, durch den mittleren Hals Kohlensäure einleiten zu können. Nach Austreibung der Luft mufste das Paraffinbad allmählich auf 120 bis 130° erhitzt werden, so dafs Wasser und Oxalsäure vom Ceriumoxalat entweichen konnten, welche durch directes Erwärmen des Rohrs an den betreffenden Stellen entfernt werden mufsten. Liefs sich keine Oxalsäure mehr sehen, so steigerte Er die Temperatur des Bades allmählich auf 200°, danach aber überführte Er die Substanz in ein anderes Rohr, erhitzte sodann in einem Verbrennungsofen und zwar mit der Vorsicht, dafs zwar sämmtliches Wasser entweichen konnte, aber das zurückbleibende unzersetzte Oxalat nicht verkohlt wurde. Zur Vermeidung selbst der Spur einer Ver-

kohlung diente Ueberleiten von Kohlensäure (bei dunkler Rothglut) mit Hülfe der oben erwähnten Anordnung, welches letztere indeſs aufhören muſste, sobald die graue Farbe des im Rohr befindlichen Chlorides verschwunden war; so daſs nunmehr noch der Röhreninhalt bei voller Rothglut eine Stunde hindurch im Chlorwasserstoffstrome sich befand. Nach Beendigung der Operation verstopfte Er das Rohr vorsichtig an beiden Seiten, reinigte es äuſserlich und überführte den Inhalt noch warm in das zum Wägen bestimmte Gefäſs, welches einen übergreifenden Verschluſs besaſs. Als Tara diente ein diesem gleiches Gefäſs; überhaupt wurde bei allen übrigen Wägungen die Tara immer mit entsprechenden gleichen Gefäſsen bewerkstelligt. Nach der Wägung brachte Er das Glas mit Inhalt nebst der Tara über gebrannten Kalk unter die Luftpumpe und lieſs sie dort, um das Chlorid völlig von überschüssiger Salzsäure zu befreien, mehrere Tage stehen, wonach Luft, welche durch Schwefelsäure + Phosphorsäureanhydrid getrocknet war, übergeleitet wurde. Hiernach wurde die zweite Wägung des Chlorides gemacht, dieses in Wasser aufgelöst und darin der Chlorgehalt bestimmt. Hierzu bereitete Er sich reines Silber nach der Methode von Stas (1) aus ammoniakalischer Lösung mittelst Ammoniumsulfid, wog soviel davon ab, als für eine bestimmte Menge des Chlorides bei der Annahme von Ce = 141,0 erforderlich war, erhitzte es in trocknem und reinem Wasserstoff zur Rothglut, kühlte im Wasserstoffstrom, erhitzte es von Neuem zur Rothgut in Luft, kühlte über Schwefelsäure und löste es in einer sorgfältig und fest verschlossenen Stöpselflasche in Salpetersäure von 1,42 spec. Gewicht innerhalb des Wasserbades. In dieser Flasche wurde nach völliger Lösung resp. vorsichtigem Herausnehmen, Reinigen und Oeffnen die Fällung des Ceriumchlorids (in einem vom Sonnenlicht ausgeschlossenen Raume) vorgenommen, so daſs die Lösung desselben dem Silbernitrat hinzugefügt und danach das Ganze gehörig geschüttelt wurde. Der zur völligen Fällung nöthige Rest Silber lieſs sich später durch eine $^1/_{10}$ normale

(1) JB. f. 1867, 309.

Lösung von Silbernitrat hinzufügen. Um den Endpunkt der Reaction genau zu bestimmen, bediente Er sich des Kaliumchromats, jedoch nicht, wie üblich, mittelst Herausnahme eines Tropfens der Reactionsmasse, sondern mittelst des gelben Lichtes, welches beim Durchgange von Lampenlicht durch eine Flasche, die mit gelber Kaliumchromatlösung gefüllt war, erzeugt werden konnte. Mit Hülfe einer kleinen Anordnung, welche gestattete, innerhalb eines kleinen mit schwarzem Papier ausgeklebten Raumes die Titration auf das sorgfältigste auszuführen, liefs sich durch das Chromlicht die geringste Trübung des fast gesättigten Ceriumchlorids mit Silbernitrat noch erkennen und auf die Art der Sättigungspunkt genau treffen. Im Mittel aus sieben derartigen Bestimmungen fand Er für Wasserstoff = 1 das *Atomgewicht* des *Cers* = 139,8584; für Sauerstoff = 16 jenes = 140,2154. — Er fügte noch hinzu, dafs das *spec. Gewicht* des Cers (in reinem Benzol gemessen) 3,88 sei, bezogen auf Wasser von 15,5°, sowie dafs Er *Ceriumbromid* erhalten habe analog dem Chlorid durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf Ceriumoxalat.

H. Baubigny (1) führte drei Bestimmungen für das *Aequivalent (Atomgewicht)* des *Chroms* aus mittelst reinen violetten *Chromsulfats*. Dieses wurde durch Zusatz von Alkohol aus wässeriger Lösung umkrystallisirt und danach getrocknet sowie gepulvert. Das auf die Weise resultirende grüne Sulfat erhitzte Er danach in einem tarirten Schiffchen auf 440° bis zur Gewichtsconstanz und später zur Zersetzung auf den Schmelzpunkt des Goldes. In den beiden ersten Versuchen war das schwefels. Salz aus Chromoxydhydrat (mittelst Schwefelwasserstoff aus Kaliumdichromat erhalten), in dem dritten Versuch aus Chlorchromsäure bereitet; jene ergaben : a) Cr = 26,020 für S = 16 resp. Cr = 26,055 für S = 16,037, b) Cr = 26,012 für S = 16 resp. Cr = 26,046 für S = 16,037; der letztere ergab Cr = 26,081 für S = 16 resp. Cr = 26,116 für S = 16,037. Trotzdem die ersteren je zwei Zahlen leidlich miteinander übereinstimmen,

(1) Compt. rend. 98, 146.

entscheidet Er sich dennoch für das Atomgewicht Cr = 26,081 (26,116), weil die Bereitung des Sulfats mittelst der Chlorchromsäure zuverlässiger erscheint als mittelst des Dichromats. Daſs wirklich das Chromsulfat bei dem Schmelzpunkt des Goldes völlig sich dissociirt, ohne eine Spur Schwefelsäure zu hinterlassen, lehrte ein besonderer Versuch, wonach das rückständige geglühte Chromoxyd mit Kaliumchlorat bei Gegenwart von Salpetersäure zur Auflösung gebracht wurde; in letzterer lieſs sich sodann keine Schwefelsäure mehr nachweisen (1).

T. E. Thorpe (2) bestimmte von Neuem (3) das *Atomgewicht* des *Titans* und zwar nach drei Methoden, nämlich 1) aus dem Tetrachlorid mittelst Silber, 2) aus Tetrachlorid mittelst Silbernitrat und 3) aus Tetrachlorid durch Ueberführung in das Dioxyd $TiO_2$. Im Falle 1) wurde das Chlorid durch Wasser in geschlossenen Gefäſsen zersetzt und das Chlor durch reines Silber (4) gefällt; in 2) ersteres nach der Behandlung mit Wasser mit Silbernitrat im Ueberschuſs versetzt und das erhaltene Chlorsilber gewogen; in 3) endlich verdampfte Er nach der Zersetzung des Titantetrachlorids durch Wasser die Masse zur Trockene und erhitzte das gewonnene Titandioxyd ziemlich stark zur Gewichtsconstanz. Auf die Weise erhielt Er, ausgehend von H = 1, Ti = 48,021, 48,018 und 47,970, im Mittel also Ti = 48,00; wonach also das Atomgewicht des Titans ein einfaches Multiplum desjenigen von Wasserstoff darstellen würde.

Eine Abhandlung von R. Schneider (5) über das *Atomgewicht* des *Wismuths* enthält keine neuen Thatsachen (6).

W. Halberstadt (7) hat analog wie Seubert (8) aus den Doppelsalzen des Platintetrachlorids auch aus denjenigen des Platinbromids (9) eine ähnliche Zahl wie Letzterer, näm-

(1) Ueber die älteren Atomgewichtsbestimmungen des Chroms siehe JB. f. 1847 u. 1848, 418, 416 und JB. f. 1861, 240 ff. — (2) Lond. R. Soc. Proc. **36**, 43. — (3) Rose, 1829 und Pierre, JB. f. 1847 und 1848, 401. — (4) JB. f. 1867, 309. — (5) J. pr. Chem. [2] **30**, 237. — (6) Vgl. namentlich Marignac, JB. f. 1883, 39 ff. und Schneider, JB. f. 1851, 355. — (7) Ber. 1884, 2962 bis 2975. — (8) JB. f. 1881, 6. — (9) JB. f. 1880, 362 (Meyer und Züblin).

lich 194,57592 (im Mittel aus 59 Analysen) für das *Atomgewicht* des *Platins* abgeleitet.

G. Krebs (1) schrieb. einen Aufsatz : elementarer Beweis des Avogadro'schen Satzes, welcher indefs im Auszuge nicht wiederzugeben ist.

In einer gröfseren Arbeit über *Capillarität, Constitution* und *Molekulargewicht* hat J. Traube (2) die Steighöhen wässeriger *Lösungen* folgender Verbindungen und zwar für Capillaren von 0,1557 mm Halbmesser bei einer Zimmertemperatur von 22° untersucht 1) *Alkohole* : Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Butyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, Isoamylalkohol; 2) *Säuren* : Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Isovaleriansäure, Capronsäure, ferner Monobrom-, Mono-, Di- und Trichloressigsäure; 3) *Aldehyde* : Acet- und Propylaldehyd; 4) *Ester* : Ameisensäure-Methyl-, -Aethyl-, -Propyl-, -Isobutyl- und -Isoamyläther; Essigsäure-Methyl-, -Aethyl-, -Propyl- und -Isobutyläther; Propionsäure-Methyl-, -Aethyl- und -Propyläther. Aus den erhaltenen und tabellarisch zusammengestellten Daten, die hier nicht mitgetheilt werden können, folgerte Er nachstehende Regeln : 1) die Steighöhe eines Körpers nimmt ab mit wachsender Concentration und zwar sind bei gleichartiger Zunahme derselben die Differenzen der Steighöhen ungleich : sie bilden eine Curve mit *einem* Maximum. — 2) In einer *homologen Reihe* nehmen die Steighöhen ab mit wachsendem *Molekulargewicht* (d. i. Quotient aus Steighöhe und Molekulargewicht h/m bei gleicher Concentration gleich einer Constante); die Differenzen derselben erreichen (bei wachsendem Molekulargewicht) in concentrirteren Lösungen das Maximum früher als in den verdünnteren. — 3) *Isomere Verbindungen*, auch von verwandter Constitution, haben in gleich concentrirten Lösungen nicht immer gleiche Steighöhen (3). Er fand ferner, dafs durch die für die Steighöhen gefundenen Zahlen meist sehr annähernd das relative Gewicht der betreffenden Flüssigkeiten

(1) Ann. Phys. [2] 22, 295. — (2) Ber. 1884, 2294. — (3) Vgl. dagegen Valson, JB. f. 1870, 42 (Capillaritätsmoduln).

angegeben wird. Die gröſsten Differenzen für die Werthe h . s (Steighöhe . spec. Gewicht), d. h. Capillaritätscoëfficienten, zeigten die folgenden halogensubstituirten Essigsäuren :

| | h | s | h . s |
|---|---|---|---|
| Monochloressigsäure . . . | 80,11 | 1,0152 | 81,33 |
| Dichloressigsäure . . . . | 75,15 | 1,0201 | 76,66 |
| Trichloressigsäure . . . . | 75,76 | 1,0224 | 77,46 |
| Monobromessigsäure . . . | 81,48 | 1,0245 | 83,48. |

In Rücksicht auf die *Steighöhe* in ihren Beziehungen zur *Constitution* stellte Er folgende Regeln auf. Eine Vergröſserung der Steighöhe findet statt : 1) beim Uebergange von der Reihe der *Alkohole* zu derjenigen der *Aldehyde* und *Fettsäuren*, 2) von den Fettsäuren zu den Oxysäuren, 3) von den einsäurigen zu den zwei- und dreisäurigen Alkoholen, 4) von den normalen und Iso- zu den tertiären Alkoholen, 5) von den *Estern* der *Ameisensäure* zu den isomeren Estern der höheren Fettsäuren, 6) endlich von den *Propyl-* zu den *Allylverbindungen*.

C. Schall (1) hat die von Ihm (2) beobachtete Gesetzmäſsigkeit, wonach die *Verdampfungszeiten* (Verdampfung der Flüssigkeit im eigenen Dampf) zweier nicht mischbarer *Flüssigkeiten* sich umgekehrt proportional ihren *Molekulargewichten* verhalten, näher geprüft und einen *Apparat* construirt um hiernach das unbekannte Molekulargewicht einer Substanz festzustellen. Sodann hat Er auch die zweite (3) Gesetzmäſsigkeit sorgfältig fundirt, welche aussagt, daſs die *Verdampfungswärmen* sich proportional den Verdampfungszeiten verhalten. Er fand bei diesen Versuchen, daſs der *Essigsäure* beim Siedepunkte im flüssigen Zustande die Molekulargröſse 89,8 (= $^3/_2$ $C_2H_4O_2$), der *Ameisensäure* 69 ($^3/_2$ $CH_2O_2$) zukommt.

C. Hell (4) hat für die Bestimmung des *Molekulargewichts* höherer *Fettalkohole* eine Methode ausgebildet, welche auf der Messung des Wasserstoffgases beruht, das nach einer von Dumas und Stas gegebenen Gleichung : $R{-}CH_2OH + KOH =$

(1) Ber. 1884, 1044, 2199. — (2) JB. f. 1883, 46. — (3) Daselbst. — (4) Ann. Chem. 223, 269.

R-COOK + $2 H_2$ aus einem Alkohol durch Alkali sich bei höherer Temperatur entwickelt. Da die höheren Alkohole, wenn sie auf die Art mit Natronkalk erhitzt werden, lediglich (wie schon Dumas und Stas fanden) reinen Wasserstoff ohne Beimengung eines Kohlenwasserstoffs geben, so liefs sich mit Sicherheit auf die Art verfahren und zwar wurde in einem Luftbade operirt, in welchem neben der Röhre, worin das Gemisch sich befand, ein Thermometer steckte. Ueber das Gemisch kam noch etwas Natronkalk und sodann ein leeres, an beiden Enden verschlossenes Rohr, welches möglichst dicht sich an die Seitenwände des Operationsrohrs anlegte und auf die Weise die Luft austrieb. Das Gas gelangte sodann durch ein engeres Röhrchen in eine mit Quecksilber gefüllte Bürette. Auf diese, etwas rohe Weise wurden für *Myricylalkohol* $C_{30}H_{62}O$ dennoch leidlich gute Resultate erhalten.

V. Meyer (1) hat nach dem Vorgange Nilson und Pettersson (dieser JB. S. 61 f.) zur Bestimmung des *Molekulargewichts* von anorganischen Chloriden, die Dichte des *Eisenchlorürs* im Gaszustande innerhalb einer Atmosphäre von Salzsäure indefs nicht wie Jene in einem Platingefäfs, sondern in einer Birne von Porcellan bestimmt. Dafs eine derartige Bestimmung (in Salzsäuregas) überhaupt möglich sei, wurde zunächst für Quecksilberchlorid erwiesen. Für das Eisensalz wurden die Zahlen 6,38 und 6,67 gefunden, also eine Molekulargröfse, welche zwischen den Formeln $FeCl_2$ (ber. 4,39) und $Fe_2Cl_4$ (ber. 8,78) in der Mitte liegt.

J. Meunier (2) hat eine gegenüber Meier und Crafts (3) etwas veränderte Methode der *Dampfdichtebestimmung* durch Luftverdrängung angegeben, welche Aenderung zur Dichtebestimmung leicht zersetzlicher Körper eingeführt wurde und die lediglich das graduirte U-Rohr betraf. Die beiden Zweige desselben versah Er zu dem Zwecke am oberen Ende mit einem Hahn und liefs sie untereinander sowohl, als mit einer luftleer

(1) Ber. 1884, 1335. — (2) Compt. rend. 98, 1268. — (3) JB. f. 1880, 25.

zu machenden Glocke communiciren; oberhalb des Hahnes am linken Zweige war das Capillarrohr angeschmolzen, welches zu dem Heizapparat führte, so daſs man nach Willkühr die Verbindung des Reservoirs und des linken Zweiges mit der Glocke unterbrechen konnte. Beide Zweige des U-Rohrs sind graduirt (in mm), sie enthalten Schwefelsäure und tauchen in ein anderes, mit Wasser gefülltes Rohr. Zur Ausführung der Operation entleert man zunächst den ganzen Apparat mit Hülfe der an der Glocke angebrachten Luftpumpe, schlieſst den linken Hahn und wenn das Niveau der Schwefelsäure im U-Rohr sich ausgeglichen, die Temperatur also constant ist, miſst man den Druck h in der Glocke, die Temperatur t und das Niveau der Schwefelsäure. Läſst man nun in das vorher erhitzte Reservoir die Substanz fallen, so steigt nach kurzer Zeit das betreffende Gas völlig ins graduirte Rohr und kann mittelst des Niveauunterschiedes der Schwefelsäure gemessen werden. Bezeichnet man mit P das Gewicht der vergasten Substanz, mit v das aus dem erhitzten Reservoir kommende Gas-(Luft-) Volum, so berechnet sich allgemein die Dichte D nach der Formel $D = \frac{P . 76 . (1 + \alpha t)}{1{,}293 . v . h}$. Da aber im Verlaufe der Operation der Druck h = h', somit das Volum v = v' geworden ist, so ist eine Correction des Werthes v . h anzubringen: $(V + v)h = (V + v')h'$, daher $v . h = V(h' - h) + v' . h'$. — Die hiernach im Dampf von Benzoësäure-Amyläther angestellte Dichtebestimmung für *Benzolhexachlorid* $C_6H_6Cl_6$ ergab zwar kein gutes, aber ein leidliches Resultat (D gefunden im Mittel 9,3; M hiernach 268, berechnet 281).

N. Menschutkin und D. Konowalow (1) fanden, daſs bei der Bestimmung der *Dampfdichte* nach V. Meyer mittelst Luftverdrängung (2) unrichtige Resultate (für tertiäres Amylacetat und tertiäres Amylchlorid in Folge von *Dissociation*) erhalten wurden, wenn der Boden des zu erhitzenden Rohres, in welchem die Vergasung der Substanz vor sich ging, vor-

(1) Ber. 1884, 1361. — (2) JB. f. 1878, 30; f. 1879, 48.

schriftsmäfsig mit Asbest (zur Verhütung der Zertrümmerung des einzuwerfenden Röhrchens) bedeckt war. Wurde statt dessen Quecksilber eingegossen, so erfolgte keine Dissociation, welche im Uebrigen beim obigen Versuche auch nicht momentan eintrat. Zudem fand sich, dafs selbst beim Erhitzen im Hofmann'schen, indefs für Atmosphärendruck modificirten Apparat manchmal eine Dissociation dadurch eintrat, dafs die mit eingeschliffenen Stöpseln verwendeten Eimerchen allzu scharfe oder zu lange Schliffe besafsen. Endlich zeigte sich dementsprechend, dafs eine Dampfdichtebestimmung in einem geschliffenen Glasrohr völlig unmöglich war : es trat sogleich Dissociation zu 66 Proc. ein.

V. Meyer (1) machte eine Bemerkung gegen Schwarz (2), betreffend die Abänderung Seiner (Meyer's) (3) Methode der *Dampfdichte*bestimmung durch Luftverdrängung.

N. v. Koblukow (4) construirte zur Bestimmung der *Dampfdichte* für niedrig siedende Körper einen *Apparat* in Form eines Dilatometers : *Dampfdichtedilatometer*, welcher im Wesentlichen auf dem „Verdrängungsverfahren" (5) beruht, mit dem Unterschiede, dafs nicht Luft, sondern Quecksilber durch den Dampf der Substanz aus dem Apparate ausgetrieben wird. Letzterer besteht der Hauptsache nach aus einem Glasballon, welcher unten eine rechtwinkeliche Biegung besitzt, an deren Fortsatz durch sorgfältigen Verschlufs ein aufstehendes Capillarrohr befestigt ist, aus welchem das durch die Substanz verdrängte Quecksilber auszufliefsen vermag. Diese wird mit Hülfe eines kleinen Stöpselfläschchens eingeführt. Später wird das ausgeflossene Quecksilber gewogen und die Differenz des Quecksilberstandes in Capillare und Ballon gemessen. — Für die Berechnung der Dampfdichte aus den Versuchsresultaten hat man danach die Gleichung $DD = \frac{m}{v_t} \cdot \frac{760(1 + 0{,}003665 \cdot t)}{0{,}0012928} \cdot \frac{1}{b_0 + \delta_t - \sigma_t}$, in welcher m gleich dem Gewicht der angewendeten Substanz in

(1) Ber. 1884, 1334. — (2) JB. f. 1883, 48. — (3) JB. f. 1878, 31. — (4) Ann. Phys. [2] 22, 465. — (5) JB. f. 1878, 30 (V. Meyer).

g ist, t die Temperatur des Dampfes der Heizflüssigkeit, $v_t$ das Volum des Dampfes bei $t^0$ in ccm, $b_o$ der auf $0^0$ reducirte Barometerstand während des Versuchs in mm, $\delta_t$ die der Temperatur t entsprechende Capillardepression in mm, $\sigma_\tau$ die Spannkraft des Quecksilberdampfes für die Temperatur t in mm, 0,003665 der Ausdehnungscoëfficient der trocknen Luft, 0,0012928 endlich die Dichte der trockenen Luft bei 760 mm Druck und $0^0$ bedeuten. Zur Berechnung der Constante $v_t$ (Dampfvolum) ist das Gewicht des anfangs im Apparate vorhandenen Quecksilbers zu bestimmen, und zwar bei der Anfangstemperatur $\tau$, wofür die Gleichung dient $G_\tau = G_o - \frac{G_o - G_t}{t} \cdot \tau$, in welcher mit G das Gewicht des letzteren und zwar resp. bei $0^0$, $t^0$ und $\tau^0$ bezeichnet ist; wobei zu beachten wäre, daſs vom Gewichte $G_\tau$ diejenige Gewichtsmenge Quecksilber zu subtrahiren ist, welche der eingeführten Substanzmenge entspricht. Diese ist mittelst des Gläschens, in welchem die gewogene Substanz in den Apparat kommt, dessen Quecksilberfüllung man dem Gewichte nach kennt, zu bestimmen.

Derselbe (1) hat für die *Dampfdichte*bestimmung hochsiedender Körper ein von ihm so benanntes *„Dampfdichtearäometer“* construirt. Der, wie der Name besagt, in die Form eines Aräometers zu bringende *Apparat* ist mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit gefüllt und dieses dient auch zur Füllung desjenigen Gefäſses (eigentliches Aräometer), in welches auſserdem die Substanz kommt. Diese verdampft nach dem späteren Erhitzen, wonach durch eine untere Oeffnung des Apparats die entsprechende Menge Quecksilber ausflieſst; oben ist ein gläserner hohler Schwimmer angeschmolzen zur Herstellung des Gleichgewichts und ferner führt in den oberen Theil des letzteren, der in einer Röhre endigt, und zwar an einer seitlichen Oeffnung wieder hinaus, der eine Draht eines galvanischen Elements, während der andere in das umgebende Quecksilber taucht. Das eigentliche Aräometer ist endlich mit einer Vor-

(1) Ann. Phys. [2] 22, 493.

richtung versehen, wonach mit Hülfe von aufzulegenden Gewichten später nach Verdampfung der Substanz die anfängliche Gleichgewichtslage desselben hergestellt werden kann. Um diefs mit grofser Genauigkeit zu erreichen, dient der Stromkreis, in welchem ein Galvanometer eingeschaltet ist, welches in dem Augenblicke einen Ausschlag geben wird, in welchem der Strom durch das Quecksilber des umgebenden Gefäfses geschlossen wird und zwar bei einer Stellung des Aräometers, welche dasselbe vor dem Versuche einnahm. Nach Beendigung desselben ist durch eine einfache, aus der Originalabhandlung zu ersehende Art das Aräometer nach Verschlufs aus dem Apparat herauszuheben und die darin verbliebene Quecksilbersäule mittelst des Kathetometers zu bestimmen. Die Dampfdichte erfährt man mittelst der notirten Daten durch die Formel :

$$DD = \frac{m}{v_t} \cdot \frac{760\,(1+0{,}003665\,.\,t)}{0{,}0012928} \cdot \frac{1}{b_0 + h_0 + \sigma_t},$$

in welcher die Constanten und die Zahlen die oben angegebene Bedeutung haben und $h_o$ die auf 0° reducirte Quecksilbersäule in mm vorstellt. Zur Bestimmung der letzteren Gröfse hat man die Gleichung : $h_o = h'(1 + 0{,}000154)(t_o - \tau)$, in welcher $h'$ gleich der gemessenen Quecksilbersäule bei der Temperatur $\tau$ ist.

A. Halász erhielt, wie C. v. Than (1) mittheilte, durch sorgfältige Untersuchungen über die *Dichte* des *Salzsäuregases* bei Temperaturen, die resp. 17,2 bis 20,50 und 100° zeigten, und zwar im Mittel aus insgesammt 16 Versuchen, Zahlen, welche zeigten, dafs [ausgehend von der Dichte (1,10563) und dem Atomgewicht (31,92) des Sauerstoffs] dasselbe schon bei 50° den theoretischen Werth der Dichte d = 1,25976 erreicht. Bei dieser Temperatur betrug der Mittelwerth 1,25714, bei 17 bis 20° 1,26409, bei 100° 1,25652.

L. F. Nilson und O. Pettersson (2) bestimmten die *Dampfdichte* des *Chlorberylliums*. Zu dem Ende bereiteten Sie

(1) Ung. naturw. Ber. **1**, 5. — (2) Ber. 1884, 987 bis 995; Compt. rend. **98**, 988.

sich das letztere im reinen Zustande mittelst Erhitzen des Metalls im trocknen Chlorwasserstoffstrom und zwar nach Ueberleiten von Luft über das kalte Metall und Verdrängung der letzteren durch den Chlorwasserstoff. Die Bestimmung der Dampfdichte eines solchen Präparats gelang sehr gut in einer Atmosphäre von Kohlensäure, allerdings ohne die Gegenwart selbst einer Spur von Luft. Hierfür wurde ein besonderer *Apparat* construirt, dessen Anordnung hier nicht weiter erörtert werden kann. Nach den erhaltenen Resultaten fanden Sie für die Dichte im vollkommenen Gaszustande Zahlen, welche zwischen 2,75 und 3,0 schwankten. Hiernach berechnet sich aber für das Chlorid die Formel $BeCl_2$ (D = 2,770 ber.), so dafs also das Beryllium im Gegensatz zu den früher (1) ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen auf Grund der specifischen Wärme kein dreiwerthiges, sondern ein *zweiwerthiges* Metall wäre.

R. Schiff (2) construirte zur versuchten Bestimmung der *Volumänderung* des *Schmelzens* (welche Ihm indefs hiermit nicht gelang) ein *Dilatometer*, für welches Quecksilber als Sperrflüssigkeit verwendet wird, sowie vor Allem eine Beschickung im luftleeren Raum möglich ist. Im Wesentlichen besteht es aus einem etwa 2 ccm fassenden cylindrischen Behälter, auf welchen das umgebogene Ende einer starken graduirten Capillarröhre aufgeschliffen ist. Zur Benutzung wird nach der Wägung des vollständigen Apparats in den abgetrennten Hohlkörper eine gewisse Menge Substanz mittelst Eintauchen in warmes Quecksilber eingeschmolzen, wonach ihr Gewicht festzustellen ist. Den aufrecht gestellten Hohlkörper füllt man nunmehr mit reinem Quecksilber vollständig an, setzt die Capillare derart ein, dafs ein Theil des Quecksilbers in dieselbe einsteigt, und wägt das letztere. Die Constanten des Dilatometers sind alsdann: 1) Rauminhalt, 1 mm der Capillare entsprechend; 2) Rauminhalt des Hohlkörpers bei 0° bis zu Anfang der Theilung; 3) Ausdehnungscoëfficient des *Glases* d. h. des Hohlkörpers

(1) JB. f. 1880, 4, 288, 291. — (2) Ann. Chem. [illegible], 247; Gazz. chim. ital. 14, 181.

(für Natronglas zwischen 0 und 99,5° gefundenK = 0,0000263). Zur Evacuirung des Apparates nach der Füllung mit Substanz dient ein dickwandiges Reagensrohr, aus welchem ein Seitenröhrchen zu einer Quecksilberpumpe führt und in das der Hohlköper kommt, mit einer heberartig gebogenen Glasröhre versehen, welche durch einen Gummipfropfen (zum Verschlufs des Reagensrohres) in ein Gefäfs mit Quecksilber mündet, von dem es beliebig abgesperrt werden kann. Man evacuirt und läfst sodann das Quecksilber in das Gefäfs über die Substanz stürzen, deren lufthaltige Oeffnungen und Ritzen von dem Metall fast gänzlich ausgefüllt werden. Es zeigte sich jedoch, dafs, weil diefs nicht völlig geschah, das Dilatometer selbst bei vorsichtigster Füllung die Volumänderung während des Schmelzens nicht anzugeben vermag, dafs man indefs damit 1) das *spec. Gewicht* einer flüssigen Substanz beim Schmelzpunkt und 2) den *Ausdehnungs*coëfficienten derselben, gleichfalls im flüssigen Zustande, genau bestimmen kann. Gegenüber Krafft (1) (welcher in Folge der Gleichheit der specifischen Gewichte hochmolekularer gesättigter Kohlenwasserstoffe beim Schmelzpunkt den Schlufs machte: es sei das *Molekularvolum* von procentisch und thermisch vergleichbaren Flüssigkeiten dem *Molekulargewicht* direct proportional) fand Schiff die von Jenem gegebenen Regeln namentlich für *Isomere* durchaus nicht bestätigt, ebensowenig für die Werthe von $CH_2$ (für *Homologe*) noch für $NO_2$ minus H (aromatische *Nitroverbindungen*), für $H_2$ (Thymol—Anethol; Dibenzyl—Stilben) oder OH minus H (*Phenole*). Für Isomere aus der aromatischen Reihe fand sich :

| | | $\frac{M}{D}$ (Molekularvolum) |
|---|---|---|
| Ditolyl | $CH_3$-$C_6H_4$-$C_6H_4$-$CH_3$ | 197,97 |
| Dibenzyl | $C_6H_5$-$CH_2$-$CH_2$-$C_6H_5$ | 174,21 |
| Nitrophenol 1,4 | $C_6H_4(OH_{[1]}, NO_{2[4]})$ | 108,98 |
| Nitrophenol 1,2 | $C_6H_4(OH_{[1]}, NO_{2[2]})$ | 107,14 |

(1) In der JB. f. 1882, 43 f. besprochenen Abhandlung.

| | | $\frac{M}{D}$ (Molekularvolum) |
|---|---|---|
| Diphenyl | $C_6H_5$-$C_6H_5$ | 154,25 |
| Acenaphten | $C_{12}H_{10}$ | 149,83 |
| Dibrombenzol 1,4 | $C_6H_4(Br_{[1]}Br_{[4]})$ | 127,88 |
| Dibrombenzol 1,2 | $C_6H_4(Br_{[1]}Br_{[2]})$ | 117,66. |

Die Aenderung des Molekularvolums für die Homologen u. s. w. schwankte : für $CH_2$ zwischen 9,98 und 21,86; für $NO_2$ minus H zwischen 10,58 und 20,38; für $H_2$ minus dem Werth der „Lücke" zwischen — 10,78 und +8,21; für OH minus H endlich zwischen 1,43 und 6,25. — Gegenüber einer Bemerkung Schiff's, betreffend die Untersuchungsmethode von E. Wiedemann (1) über die Ausdehnungscoëfficienten von Salzen, brachte Letzterer (2) eine Entgegnung.

K. Jouk (3) stellte für die *Volum*änderungen von *Flüssigkeiten* (beobachtet nur für *Diäthylamin* sowie *Chloräthyl*) die von der Temperatur t sowohl als auch der kritischen Temperatur = T abhängige Gleichung : $v = a + b \cdot \log (T-t)$ auf, in welcher a und b Constanten bedeuten; für Diäthylamin fand Er $v = 240{,}73 - 59{,}94 \cdot \log (222{,}8^0 - t)$; für Chloräthyl die mit ähnlichen Constanten : $v = 241{,}31 - 62{,}02 \cdot \log (189{,}9^0 - t)$.

W. Spring (4) beschrieb für die vergleichende Messung der Ausdehnung der *Alaune* (5) ein *Differenzialdilatometer*, welches im Wesentlichen aus zwei Cylindern besteht, die von einer Doppelhülse (zur Erwärmung) umgeben, sowie mit einem Deckel versehen sind, der eine Stange trägt, welche letztere mit einem Spiegel in Verbindung steht. Die kleinste ungleiche Ausdehnung, welche eine Schaukelbewegung statt einer Hebung der Stange verursacht, wird dann durch die Achsendrehung des Spiegels zu erkennen resp. zu messen sein. Vor Allem fand sich das Resultat, daſs die Alaune eine verschiedene Volumänderung erfahren, je nachdem man sie in einer Flüssigkeit,

(1) JB. f. 1882, 37 f. — (2) Ann. Chem. 225, 268, I. — (3) Ann. Phys. Beibl. 8, 808. — (4) Ber. 1884, 404; vgl. auch JB. f. 1883, 52 f. — (5) JB. f. 1882, 17.

worin sie unlöslich sind, oder an freier Luft erhitzt. Im Verhältnifs zum *Ammoniumalaun* zieht sich (frei erhitzt) der *Chromalaun* ganz erheblich, der *Kaliumalaun* ziemlich, der *Thalliumalaun* wenig zusammen : sie erfahren sämmtlich eine *Dissociation* bei der geringsten Temperaturerhöhung (1) an freier Luft.

Derselbe (2) hat ferner im Gegensatz zu Seinen (3) früheren Untersuchungen für die Ausdehnung der *Alaune* gefunden, dafs dieselben sich *ungleich* ausdehnen, wenn man sie nicht vorher einige Zeit auf 60 bis 70° erwärmt hat. Die Volumina wurden diefsmal nicht in Oel, sondern (mittelst des Pyknometers) in Xylol bestimmt. Die vorhergehende Erhitzung geschah in einem Trockenschranke (im Pyknometer) durch Aether- resp. Aceton- oder Alkoholdampf, mit welchem sie drei Stunden hindurch in Berührung blieben, und wurde jede Bestimmung bei jeder Temperatur dreimal wiederholt. Die Resultate waren : 1) ohne vorhergehende Erwärmung :

*Ausdehnungstabelle:*

| Temperatur | Ammonium-Aluminiumalaun | Kalium-Aluminiumalaun | Rubidium-Aluminiumalaun | Cäsium-Aluminiumalaun | Thallium-Aluminiumalaun | Kalium-Chromalaun |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0° | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 10 | 1,000067 | 1,000072 | 1,000025 | 1,000048 | 1,0001353 | 1,000507 |
| 20 | 1,000136 | 1,000148 | 1,000063 | 1,000097 | 1,000267 | 1,001008 |
| 30 | 1,000204 | 1,000224 | 1,000098 | 1,000145 | 1,000396 | 1,001508 |
| 40 | 1,000275 | 1,000299 | 1,000442 | 1,000945 | 1,000551 | 1,002089 |
| 50 | 1,000652 | 1,000475 | 1,001118 | 1,002577 | 1,001888 | 1,003092 |
| 60 | 1,001367 | 1,002375 | — | 1,004189 | 1,002477 | 1,004820 |
| 70 | 1,002251 | 1,004991 | — | 1,005800 | 1,004178 | — |

(1) Vgl. Wiedemann, JB. f. 1882, 37 f. — (2) Ber. 1884, 408. — (3) JB. f. 1882, 17.

*Dichtigkeitstabelle:*

| Temperatur | Ammoniumalaun | Kaliumalaun | Rubidiumalaun | Cäsiumalaun | Thalliumalaun | Kaliumchromalaun |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0° | 1,6413 | 1,7530 | 1,8852 | 1,9852 | 2,3256 | 1,8308 |
| 10 | 1,6412 | 1,7529 | 1,8851 | 1,9850 | 2,3253 | 1,8282 |
| 20 | 1,6411 | 1,7528 | 1,8850 | 1,9849 | 2,3250 | 1,8278 |
| 30 | 1,6410 | 1,7527 | 1,8849 | 1,9848 | 2,3247 | 1,8274 |
| 40 | 1,6409 | 1,7525 | 1,8843 | 1,9833 | 2,3243 | 1,8269 |
| 50 | 1,6401 | 1,7523 | 1,8830 | 1,9800 | 2,3212 | 1,8259 |
| 60 | 1,6391 | 1,7489 | — | 1,9767 | 2,3184 | 1,8202 |
| 70 | 1,6377 | 1,7444 | — | 1,9737 | 2,3159 | — |

Aus den Zahlen erhellt zudem, daſs die Ausdehnung von 0 bis 20° für einen jeden Alaun eine sehr regelmäſsige und schwache (mit Ausnahme des Chromalauns) ist; sie ist geringer als diejenige aller anderen Körper, deren Ausdehnungscoëfficient bekannt ist. Oberhalb 40° wird aber die Ausdehnung auf einmal sehr stark. — Bei vorhergehender Erwärmung auf 60 bis 70° (in Oel) fand sich indeſs das frühere (1) Resultat bestätigt, daſs sich nämlich in diesem Falle die Alaune von 0 bis 50° sämmtlich ziemlich *gleichmäſsig* ausdehnen. Die erhaltenen, sogleich zu verzeichnenden Zahlen stimmen jedoch in ihren absoluten Werthen deshalb nicht mit den früheren überein, weil bei letzteren ein constanter Fehler unterlief in Bezug auf den Ausdehnungscoëfficienten des Glases für das gebrauchte Pyknometer. Die Gröſsen betrugen:

*Ausdehnungstabelle:*

| Temperatur | Ammoniumalaun | Kaliumalaun | Rubidiumalaun | Thalliumalaun | Kaliumchromalaun |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 | 1,000000 |
| 10 | 1,000482 | 1,000519 | 1,000440 | 1,000558 | 1,000478 |
| 20 | 1,000960 | 1,001013 | 1,000897 | 1,001086 | 1,000961 |
| 30 | 1,001465 | 1,001567 | 1,001327 | 1,001583 | 1,001434 |
| 40 | 1,00162 | 1,002076 | 1,001700 | 1,001779 | 1,001898 |
| 50 | 1,00163 | 1,002602 | 1,001981 | 1,001925 | 1,002348 |

(1) JB. f. 1882, 17.

*Dichtigkeitstabelle:*

| Temperatur | Ammoniumalaun | Kaliumalaun | Rubidiumalaun | Thalliumalaun | Kaliumchromalaun |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° | 1,6427 | 1,7602 | 1,8705 | 2,3226 | 1,8293 |
| 10 | 1,6419 | 1,7593 | 1,8697 | 2,3218 | 1,8284 |
| 20 | 1,6411 | 1,7584 | 1,8688 | 2,3200 | 1,8275 |
| 30 | 1,6403 | 1,7575 | 1,8681 | 2,3189 | 1,8266 |
| 40 | 1,6401 | 1,7566 | 1,8673 | 2,3184 | 1,8258 |
| 50 | 1,6400 | 1,7556 | 1,8668 | 2,3181 | 1,8250 |

Es scheint also, daſs die Alaune allgemein beim Erhitzen eine *Dissociation* erfahren in Aluminiumsulfat und schwefels. Alkali. Da nun die Alkalisulfate zwar nicht gleiche Ausdehnung, aber gleiche molekulare Ausdehnung (1) besitzen, so läſst sich erklären, daſs nach der Dissociation sie sich beim Erwärmen nunmehr gleichmäſsig ausdehnen.

J. A. Groshans (2) hat Seine (3) Untersuchungen über die Beziehungen der *Dichte* von Körpern und ihrer *Lösungen* zu ihren *Atomgewichten* fortgesetzt. Er verglich eine Reihe von Lösungen der Alkali-Halogenverbindungen in Bezug auf die Thatsache, daſs das Atom- resp. *Molekulargewicht* im umgekehrten Verhältniſs zu ihrer Dichte steht. Auch Lösungen von Zucker wurden verglichen. Bei Lösungen folgender Salze, welche zu gleichen (molekularen) Verdünnungen in Wasser gelöst wurden, fand sich das spec. Gewicht fast gleich : bei den *Sulfaten*, *Chloriden* und *Nitraten* von *Eisen*, *Mangan* und *Chrom*, ferner den gleichen Salzen von *Zink*, *Kupfer*, *Kobalt* und *Nickel*. Diese Körper nennt Er *homonyme Salze*.

J. L. Andreae (4) empfahl eine neue Methode zur Bestimmung der *Dichte* in Wasser löslicher Körper, darin bestehend, daſs man diese in ihrer wässerigen gesättigten Lösung selbst wägt. Diese neue Methode wurde mittelst *Chlornatrium* geprüft und gelangte dazu das unten S. 70 beschriebene Dilatometer in Anwendung, dessen Capillare übrigens besser zu

(1) Spring, JB. f. 1882, 19 f. — (2) Phil. Mag. [5] 18, 405. — (3) JB. f. 1882, 34. — (4) J. pr. Chem. [2] 30, 312.

diesem Zweck nicht mit erweiternden Knoten versehen sein mufs und auf welche nur eine einzige Marke geätzt wird. Salz und Wasser werden im Dilatometer selbst gewogen und wird zur Auflösung das Reservoir des letzteren mittelst einer auf der Capillare befestigten Scheibe innerhalb eines Wasserbades vertikal gedreht. Bei Anwendung von viel Salz und wenig Wasser erhält man somit einen Ueberschufs des ersteren innerhalb einer gesättigten Lösung desselben. Bezeichnet man sodann mit P das Gewicht des Salzes, mit p dasjenige des Wassers, mit s die Löslichkeit des ersteren (in Proc.?) bei der Temperatur t, so ist die bei dieser Temperatur gelöste Salzmenge gleich $^1/_{100}$ ps, das Gewicht der Lösung also p + $^1/_{10}$ ps, das Volum daher $Vs = (p + {}^1/_{100} ps) : Ds$, wenn Ds die Dichte der gesättigten Lösung bedeutet. Ist Vt' also das Volum der Mischung; so ist das Volum des festen Salzes Vt' — Vs und die Dichte $d = \frac{P - {}^1/_{100} ps}{Vt' - Vs}$. Diese Methode hat aufser der Zuverlässigkeit vor der gebräuchlichen (Einsenken des Körpers in eine nicht lösende Flüssigkeit) noch den Vorzug, dafs Luftblasen unmöglich den festen Körper umgeben können, da er aus heifsen Lösungen allmählich abgeschieden wird. Nach zwei Versuchsreihen erhielt Er auf die Art für Kochsalz folgende Resultate:

| t | Dichten | | Mitttel |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | |
| 10° | 2,1654 | 2,1652 | 2,1653 |
| 20 | 2,16135 | 2,1617 | 2,1615 |
| 30 | 2,1592 | 2,1596 | 2,1594 |
| 40 | 2,1565 | 2,1568 | 2,15665 |
| 50 | 2,1543 | 2,1544 | 2,15435 |

Zur raschen Bestimmung des *spec. Gewichts* fester Körper construirten J. J. Dobbie und J. B. Hutcheson (1) einen *Apparat*, der gestattet, das Volum des von dem Körper verdrängten Wassers sogleich zu messen. Dazu diente eine sogenannte spec.

(1) Phil. Mag. [5] 17, 459.

Gewichts-*Bürette*, bestehend aus einer U-förmigen Röhre, deren einer (engerer) Schenkel etwa $^{3}/_{16}$ Zoll Durchmesser besitzt, während der andere erheblich weiter ist. Das engere Rohr überragt das weitere; auf letzteres ist mittelst eines Gummirings ein mit Glashahn versehener Aufsatz gebracht, welcher erlaubt, nach Einbringen des zu untersuchenden Körpers und Einblasen von Luft langsam das Wasservolum bis zu einem vorher markirten Standpunkte aufsteigen zu lassen. Das verdrängte Wasser wird dann durch Ablesen am engen, in ccm eingetheilten Röhrenstück gemessen. Die ganze Röhre kann aufrecht auf einem Stück Kork oder Holz befestigt werden. Nach dem bekannten Satze, daſs ein Körper in Wasser gewogen soviel an Gewicht verliert, als das von ihm verdrängte Wasser wiegt, läſst sich das spec. Gewicht sodann leicht feststellen. Im Falle die Körper leichter als Wasser oder darin löslich sind, kann irgend eine andere Flüssigkeit zur Füllung der U-Röhre dienen, wonach natürlich die abgelesenen verdrängten ccm wie vorher gleich g zu setzen sind. Das in Luft erhaltene Gewicht in g ist also stets durch die Anzahl der verdrängten ccm Flüssigkeit zu dividiren.

T. Stacewicz (1) führte in mehreren Aufsätzen Berechnungen aus für das *spec. Gewicht* von *chemischen Verbindungen* in *Gasform*, selbst wenn eine solche bei den betreffenden Körpern bis jetzt nicht erreicht wurde. Er ging dabei aus von dem Gay-Lussac-Avogadro'schen Gesetz über die Gasdichte resp. das Atomgewicht, mit Hülfe dessen (da das spec. Gewicht der Gase allgemein hiernach sich darstellt als das Product aus Atomgewicht und dem spec. Gewicht des Wasserstoffs) Er die Berechnungen für sämmtliche Metalle und Metalloïde durchführte. Nach diesen ist allgemein das spec. Gewicht eines festen Körpers 1) gleich dem seines wirklichen hypothetischen Gases oder 2) gleich demselben minus einem Multiplum von 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 110 und 120 mal 0,069 (dem spec. Gewicht des Wasserstoffs) oder endlich 3)

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. **22**, 65, 109, 125, 498.

gleich demselben plus einem Multiplum von 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 110 und 120 mal 0,069. — Für die *organischen Verbindungen* gilt die Regel nicht direct; bei diesen muſs das Product von Atomgewicht und 0,069 dividirt werden durch die Anzahl derjenigen (von Ihm ziemlich willkührlich angenommenen) Gruppen, welche die näheren Bestandtheile der betreffenden Moleküle bilden. — Gegen die sehr hypothetiche Art obiger Berechnungen wendete sich A. Cramer-Dolmatow (1), dessen Aussagen aber hier ebensowenig wie die Tabellen von Stacewicz, gegen welche sie sich hauptsächlich richteten, wiedergegeben werden können. — T. Stacewicz (2) äuſserte sich auſserdem über das *spec. Volum* des *Wasserstoffs* (14,44446) in Beziehung zu demjenigen anderer Körper.

J. L. Andreae (3) hat die schon von anderen Forschern (4) angefangene Bestimmung der *Dichte* gesättigter *Lösungen* fester Körper in Wasser bei verschiedenen Temperaturen für *Kochsalz* ausgeführt. Eine hierfür dienende Methode, nach welcher übrigens die Löslichkeit des Salzes bekannt sein muſs, kam mit Hülfe eines *Apparates* zu Stande, welcher aus einer Art von *Dilatometer* bestand : einer an 4 Stellen erweiterten sowie umgebogenen Capillarröhre, an welcher ein gröſseres sackartiges Gefäſs zur Aufnahme der gesättigten Lösung angeschmolzen war und welche vorn in ein erweitertes Rohr auslief. Salz und Wasser werden im Dilatometer selbst gewogen; es ist also nöthig, das Gewicht des letzteren (= p) zunächst festzustellen. Darauf füllt man ein bestimmtes Quantum Wasser ein, so daſs dasselbe noch ein wenig bis in die Capillare hineinreicht, wägt (zur Bestimmung des Inhalts des Reservoirs) und liest den Stand des Wassers bei einer constanten Temperatur ab. Nachdem sodann das letztere durch Erhitzen zum gröſsten Theil aus dem Apparat fortgeschafft ist, wird dieser wiederum gewogen (= $p_1$), in die Erweiterung der Capillare die nöthige Menge Salz gebracht,

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. **22**, 429, 444, 475. — (2) Daselbst, **22**, 802. — (3) J. pr. Chem. [2] **20**, 305. — (4) G. T. Gerlach, JB. f. 1859, 42; Page und Keightley, JB. f. 1872, 25.

das Gewicht desselben ($= p_2 - p_1$) durch erneute Wägung festgestellt und dieses derartig ins Reservoir gebracht, dafs man vorsichtig abwechselnd im Glycerinbad, nachdem vorher auf das Salz Wasser gegossen wurde, das Reservoir erhitzt und danach abkühlt. Die nun erfolgende letzte Wägung giebt das Gewicht des Wasser an $= P - p - (p_2 - p_1)$, wenn P das Gewicht des mit der Lösung gefüllten Apparats bedeutet. Auf die Weise wurde für eine gesättigte Lösung von Kochsalz gefunden (t' = der Temperatur, Vt' = dem Volum bei dieser):

14,134 g Chlornatrium und 39,484 Wasser:

| Nr. | t' | Vt' beobachtet | Vt' berechnet | |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 47,12 | 45,2857 | — | $\alpha = 0{,}000444$; $\beta = 0{,}000000978$ |
| 2 | 37,10 | 45,0215 | 45,0218 | ts = 18,0°; Vs = 44,637 |
| 3 | 33,00 | 44,9361 | — | Ds = 1,20120 |
| 4 | 29,28 | 44,8602 | 44,8601 | |
| 5 | 25,10 | 44,7761 | — | |

Die Berechnung für Vt' wurde nach der Gleichung: $Vt' = Vt[1 + \alpha(t' - t) + \beta(t' - t)^2]$, in welchem $\alpha$ und $\beta$ Constanten bedeuten, welche aus den beobachteten Zahlen hergeleitet und die in der Tabelle angegeben sind, angestellt; ts ist gleich der Sättigungstemperatur, da, wie aus weiter unten mitgetheilten Untersuchungen von Andreae hervorgeht, 14,134 g Kochsalz mit 39,484 g Wasser genau bei 18° eine gesättigte Lösung bilden. Das Volum bei dieser Temperatur = Vs ist nach obiger Formel berechnet (= 44,637) und daher ist die Dichte Ds = (14,134 + 39,484) : 44,617 = 1,20120. — Für eine zweite Methode der Dichtebestimmung gesättigter Lösungen, bei welcher die Löslichkeit des betreffenden Salzes vorher nicht bekannt zu sein braucht, empfahl Er ein U-förmiges *Pyknometer*, womit das Gewicht der gesättigten Lösung festgestellt wird. Dasselbe besteht im Uebrigen aus einem Hohlkörper mit angebogenem Capillarrohr, mittelst welchem die in einer Flasche bei constanter Temperatur vorbereitete gesättigte Lösung aus dieser eingeblasen werden kann. — Nach der ersten Methode

wurden als Endrelsultate aus drei Versuchsreihen mit gesättigten Kochsalzlösungen folgende Zahlen erhalten :

| ts | Ds beobachtet | Ds berechtet |
|---|---|---|
| 18,0 | 1,20120 | — |
| 45,1 | 1,18964 | — |
| 54,5 | 1,18575 | 1,18569 |
| 80,8 | 1,17480 | — |

Hieraus erfährt man, daſs die Dichte gesättigter Kochsalzlösungen mit wachsenden Temperaturen abnimmt; dieselbe ist nahezu eine lineare Function der Temperatur, da das zweite Glied der folgenden Gleichung durch den abnehmenden Werth von $\beta$ fast 0 wird. Für 54,5° gestaltete sich nämlich die Berechnung : $Ds' = Ds - 0{,}0004314\,(t' - t) + 0{,}00000017\,(t' - t)^2 = 1{,}18569$. — Nach der zweiten Methode erhielt Er folgende Resultate :

| Nr. | ts | Vs | P | Ds beobachtet | Ds berechnet |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 14,90 | 14,5590 | 17,5079 | 1,20255 | — |
| 2 | 14,90 | 14,6195 | 17,5814 | 1,20260 | |
| 3 | 31,70 | 14,6528 | 17,5129 | 1,19519 | 1,19527 |
| 4 | 31,80 | 14,6557 | 17,5162 | 1,19517 | |
| 5 | 40,25 | 14,6476 | 17,4546 | 1,19164 | — |
| 6 | 40,25 | 14,6575 | 17,4661 | 1,19162 | |
| 7 | 50,45 | 14,6732 | 17,4226 | 1,18737 | 1,18727 |
| 8 | 50,55 | 14,6811 | 17,4303 | 1,18726 | |
| 9 | 60,45 | 14,7054 | 17,3994 | 1,18320 | — |
| 10 | 60,45 | 14,7169 | 17,4101 | 1,18300 | |
| 11 | 75,60 | 14,6763 | 17,2694 | 1,17670 | 1,17680 |

In dieser Tabelle wurde der Ausdruck Ds berechnet nach der Gleichung : $Ds' = Ds - 0{,}0004367\,(t' - t) + 0{,}00000020\,(t' - t)^2$; die betreffenden Werthe stimmen mit den beobachteten sehr gut überein und ferner zeigte eine vergleichsweise Berechnung der Ausdrücke Ds' für die zwei verschiedenen Methoden (mit den 2 verschiedenen Constanten) eine nicht minder gute Uebereinstimmung. Berechnet man endlich aus obigen Dichten und der (weiter oben, Seite 68 bestimmten) Lös-

lichkeit des Kochsalzes das Molekularvolum derart, dafs man das Volum einer gesättigten Lösung desselben, welche genau ein Gramm-Molekül Salz enthält, berechnet und von der erhaltenen Zahl die für das Volum des darin vorhandenen Wassers abzieht, so ergeben sich folgende Werthe :

NaCl = 58,51 :

| ts | Pw | Vw | Vm | vm |
|---|---|---|---|---|
| 15 | 163,62 | 163,76 | 184,72 | 20,96 |
| 20 | 163,32 | 163,60 | 184,81 | 21,21 |
| 30 | 162,39 | 163,08 | 184,70 | 21,62 |
| 40 | 161,09 | 162,33 | 184,26 | 21,93 |
| 50 | 159,56 | 161,47 | 183,63 | 22,16 |
| 60 | 157,88 | 160,55 | 182,87 | 22,32 |
| 70 | 155,98 | 159,51 | 181,90 | 22,39 |
| 80 | 153,98 | 158,42 | 180,83 | 22,41 |

Die unter Pw stehenden Zahlen bedeuten das Gewicht Wasser, welches nöthig ist, um mit 1 Mol. (= 58,51 g) Kochsalz bei den angegebenen Temperaturen eine gesättigte Lösung zu bilden, die unter Vw stehenden das Volum dieser Wassermenge; Vm ist das Molekularvolum der gesättigten Lösung und vm = Vm — Vw das Molekularvolum des Salzes in derselben. Hiernach wächst also das *Molekularvolum* des *Chlornatriums* in gesättigter Lösung bei steigender Temperatur, indem es sich einem bestimmten Werthe nähert.

A. Blümcke (1) construirte einen, im Original mit Hülfe von Zeichnungen näher beschriebenen *Apparat* zur Bestimmung des *spec. Gewichts* solcher Flüssigkeiten (conc. *Lösungen* von *Gasen)*, deren Existenz an das Vorhandensein hoher Drucke gebunden ist. Die damit angestellten Versuche betrafen die conc. Lösungen von *Kohlensäure* in Wasser; aus ihnen wurde das Resultat mittelst der von Clausius (2) angegebenen Formel (für die angewendete Menge Kohlensäure) :

$$p = R \frac{T}{v-\alpha} - \frac{C}{T(v+\beta)^2},$$

(1) Ann. Phys. [2] 23, 404. — (2) JB. f. 1880, 56 f.

welcher Letztere bereits die Constanten für Kohlensäure angab (1), sowie mittelst mehrerer Schwimmer festgestellt, an deren Scalentheilen das spec. Gewicht abgelesen werden konnte. Bei 18° und 55 atm Druck liefs sich eine Concentration von 28 Vol. Kohlensäure auf 1 Vol. Wasser erreichen (spec. Gewicht = 1,0107), bei 2 bis 5° und 37 atm Druck eine solche von 34 Vol. Kohlensäure auf 1 Vol. Wasser (spec. Gewicht = 1,0124). — Auch kann man aus der Anzahl der obengenannten (28 resp. 34) absorbirten Volumina = n bei den betreffenden Temperaturen (18° resp. 2 bis 5°) nach folgendem Ansatz das entsprechende spec. Gewicht direct berechnen. Da nämlich

$$V = \frac{P}{S} \frac{1 + n \,.\, 0{,}001965}{S} \text{ ist,}$$

in welchem Ausdruck P das absolute, S das spec. Gewicht und 0,001965 das Gewicht in g eines bei 0° und 760 mm Druck unter 45° geographischer Breite gemessenen ccm Kohlensäure bedeutet, so ist

$$S = \frac{1 + n \,.\, 0{,}001965}{1 + n \,.\, 0{,}001568},$$

weil sich auf experimentellem Wege ergab, dafs als Mittelwerth für das Anwachsen des Volums bei der Absorption des Gases (für 1 bis 28 resp. 34 Vol. $CO_2$ auf 1 Vol. Wasser) V = 1 + n . 001568 gesetzt werden konnte. — Es scheint, dafs die comprimirte Kohlensäure in Wasser nicht als Gas, sondern als Flüssigkeit vorhanden ist.

Gegenüber der Berechnung von Wroblewski (2) über die *Dichte* des flüssigen *Sauerstoffs* macht Menges (3) darauf aufmerksam, dafs man einen Fehler begehe, wenn man das zweite Glied der nach Jenem hierfür aufgestellten Gleichung $d_1 = d_2 \frac{v_2 Q_1}{v_1 Q_2} + \frac{q_2 Q_1 - q_1 Q_2}{v_1 Q_2}$ ($d_1$ = dem spec. Gewicht des

(1) JB. f. 1880, 56 f. — (2) JB. f. 1883, 75. — (3) Compt. rend. 98, 108.

flüssigen, $d_2$ des gasförmigen Sauerstoffs, v = dem Volum des flüssigen Gases; $Q_1 = V_1 d_1 + q_1$, $Q_2 = V_2 d_2 + q_2$, in welchen Gleichungen $V_1$ und $V_2$ die zunächst gasförmig vorhandenen Volumina Sauerstoff und $q_1$ und $q_2$ die nach der Compression verbliebenen bedeuten) vernachlässige. Diefs ist deshalb unrichtig, weil hierin die Supposition liegt, dafs die bei der Abkühlung gasförmig verbliebenen Volumina direct gemessen werden könnten, was ihrer niederen Temperatur wegen natürlich nicht möglich ist.

K. Olszewski (1) bestimmte dagegen direct die *Dichte* des flüssigen *Sauerstoffs* (2) mit Hülfe eines *Apparats*, der im Wesentlichen aus einem länglichen Glasgefäfs von bekanntem Inhalt (1,4 ccm) bestand, an welchem eine dicke Thermometerröhre angeschmolzen war. In den Glasbehälter, der in flüssigem Aethylen stand, konnte aus einer Natterer'schen Flasche, welche reinen Sauerstoff unter 50 atm Druck enthielt, dieser eingeleitet werden, nachdem aus ersterem die Luft entfernt war. Nach vollständiger Füllung wurde die Temperatur mittelst eines Wasserstoffthermometers bestimmt, der Druck an einem Luftmanometer, welcher mit dem Glaskörper in Verbindung stand, gemessen, der Hahn der Natterer'schen Flasche geschlossen und der überschüssige Sauerstoff in eine ebenfalls mit dem Apparat in Verbindung stehende graduirte Glasglocke übergeführt. Zur Bestimmung desjenigen Sauerstoffvolums (im flüssigen Zustande), welches die Röhrenzuleitungen nach Füllung des Glaskörpers enthielten und die später in der graduirten Glocke gesammelt wurden, liefs sich diese verwerthen, und zwar derart, dafs Er bei gleich bleibendem Druck, aber gewöhnlicher Temperatur, die Ueberführung des verflüssigten Sauerstoffs zu dem gemessenen gasförmigen in die Glocke bewirkte. Von dem Gesammtvolum zog Er dann das zuerst erhaltene ab, natürlich nach Reduction auf 0° und 760 mm Druck. Auf die Weise fand Er :

(1) Monatsh. Chem. 5, 124. — (2) JB. f. 1883, 75.

| Temperatur des flüssigen Sauerstoffs | Volum des aus dem flüssigen Sauerstoff erhaltenen Gases bei 0° und 760 mm | Gewicht des verflüssigten Sauerstoffs in g | Dichte des Sauerstoffs |
|---|---|---|---|
| — 129,57° | 737,74 ccm | 1,0577 | 0,7555 |
| — 139,29° | 858,21 | 1,2304 | 0,8788 |
| — 137,46° | 834,29 | 1,1961 | 0,8544 |
| — 139,36° | 856,58 | 1,2280 | 0,8772 |
| — 134,43° | 787,32 | 1,1287 | 0,8063 |
| — 139,13° | 858,05 | 1,2300 | 0,8787 |

Somit wäre die Dichte des flüssigen Sauerstoffs bei — 139° gleich 0,878 und der hiernach berechnete Ausdehnungscoëfficient $\alpha = 0{,}01706$.

Nach F. Bornetti (1) ist die Temperatur des *Dichte*maximums von *Wasser* $t_m = 4{,}01°$; die Dichte selbst hierbei $= 1{,}00015802$. Als Interpolationsformel zur Berechnung der Dichten zwischen 0 und 10° ergab sich $D = 1 + 0{,}0_4 82880153\, t - 0{,}0_4 11864979\, t^2 + 0{,}0_6 25531305\, t^3$.

D. Mendelejew (2) fand im Gegensatz zu Lunge und Naef (3), dafs das sorgfältigst (4 mal) umkrystallisirte *Schwefelsäurehydrat* $H_2SO_4$ (Schmelzpunkt 10,5°) das spec. Gewicht 1,8371 bei 15°, bezogen auf Wasser von 4° besitze, eine Zahl, welche Lunge und Naef (3) für die 94 procentige Säure angaben. Marignac gab ebenfalls schon 1853 und später 1870 (4) die Zahl 1,8372 für das Schwefelsäuremonohydrat. Demgegenüber beharrt Lunge (5) bei Seiner mit Naef (3) gefundenen Gröfse 1,8384.

K. Reufs (6) bestimmte die *Dichte* der *Lösungen* von *Aluminiumsulfat*, sowohl reinem als käuflichen Salz, wesentlich in Rücksicht auf die Technik der *Alaun*fabrikation, welche sich neuerdings des Aufschliefsens von Bauxit (7) und Alunit mittelst Schwefelsäure bedient und auf die Weise zunächst Aluminium-

(1) Ann. Phys. Beibl. 9, 805. — (2) Ber. 1884, 2586 und daselbst (Ausz.), 302. — (3) JB. f. 1883, 52. — (4) In der JB. f. 1870, 105 erwähnten Abhandlung. — (5) Ber. 1884, 1748, 2711. — (6) Ber. 1884, 2888. — (7) JB. f. 1879, 1112; vgl. auch JB. f. 1880, 1301 und f. 1882, 1406.

sulfat gewinnt. Das zur Bestimmung der Dichte dienende Pyknometer wurde nicht mit einem durchbohrten, sondern mit einem fest eingeschliffenen Glasstöpsel versehen und an dem verengten Theil des Gläschens selbst eine Marke zur Füllung angebracht. Letztere geschah mittelst einer Quetschhahnbürette durch Anblasen an dieser und zwar bei etwas niederer als der Versuchstemperatur, wonach später die die Marke etwas überragende Flüssigkeit bis zu dieser mit Fliefspapier fortgenommen werden konnte :

I. Dichte von reinem Aluminiumsulfat
(d = Dichte; p = Procentgehalt an wasserfreiem Sulfat) :

| p | d bei 15° | d bei 25° | d bei 35° | d bei 45° |
|---|---|---|---|---|
| 5 | 1,0569 | 1,0503 | 1,045 | 1,0356 |
| 10 | 1,1071 | 1,1022 | 1,096 | 1,085 |
| 15 | 1,1574 | 1,1522 | 1,146 | 1,1346 |
| 20 | 1,2074 | 1,2004 | 1,192 | 1,1801 |
| 25 | 1,2572 | 1,2483 | 1,2407 | 1,2295 |

Hiernach und namentlich nach der für d bei 15° im Original gegebenen, nach Procenten (bis 25 Proc.) aufsteigenden Tabelle nimmt die Dichte sehr regelmäfsig mit dem Procentgehalt zu; bei 15° läfst sie sich durch die Formel $d = 1{,}007 + 0{,}01\,p$ ausdrücken :

II. Dichte von käuflichem Aluminiumsulfat
($Al_2O_3$ = 13,52 Proc.; $SO_3$ = 31,58 Proc.; $H_2O$ = 52,27 Proc.;
Fe = 0,38 Proc.; $K_2O$ = 0,93 Proc.) :

| p | d bei 15° | d bei 25° | d bei 35° | d bei 45° |
|---|---|---|---|---|
| 5 | 1,0377 | 1,033 | 1,0270 | 1,0179 |
| 10 | 1,0730 | 1,0689 | 1,0627 | 1,0534 |
| 15 | 1,1097 | 1,1034 | 1,0974 | 1,0871 |
| 20 | 1,1440 | 1,1381 | 1,1313 | 1,1215 |
| 25 | 1,1798 | 1,1743 | 1,1660 | 1,1563 |

Ferner wurde von Ihm die Grenze der *Löslichkeit* von *Alaun* in reinem Aluminiumsulfat bestimmt und zwar derart, dafs in

die 25- bis 1 procentigen Lösungen des letzteren wasserfreien Salzes in einer ersten Versuchsreihe je 4, in einer zweiten je 3, in einer dritten je 2 und in einer vierten je 1 Proc. Kaliumsulfat (durch Glühen des sauren Salzes bereitet) eingetragen, auf etwa 80° erwärmt und die Lösungen danach zum Erkalten hingestellt wurden. Es zeigte sich, daſs für 1 Proc. Kaliumsulfat die 6 procentige Lösung des Aluminiumsulfats nichts mehr ausschied, während eine schwache Trübung bei der 7 procentigen des letzteren erfolgte. Die Grenze der Löslichkeit des Alauns liegt also zwischen der 6- und 7 procentigen Aluminiumsulfatlösung bei einem Gehalt von 1 Proc. Kaliumsulfat; die Dichte der 6 procentigen *Aluminiumsulfat*lösung bei einem Gehalt von 1 Proc. Kaliumsulfat beträgt 1,083 und diejenige der 5 procentigen, ebenfalls mit 1 Proc. Kaliumsulfat, 1,063. — Das Einbringen von 1 Proc. Kaliumsulfat in eine verdünntere als 7 procentige Aluminiumsulfatlösung hat daher (beim technischen Betrieb) einen Verlust für den Fabrikanten zu Folge, weil von diesem Gehalt abwärts eine Alaunausscheidung nicht mehr stattfindet; es sei denn durch Aufwand von Brennmaterial (Abdampfen).

R. Romanis (1) fand aus dem *spec. Volum* von *Platindoppelchloriden* $R_2PtCl_6 . 6 H_2O$ *(Natriumplatinchlorid)* in Rücksicht auf das Volum der einzelnen Bestandtheile, daſs bei der Bildung derselben eine erhebliche Contraction eintrete und zwar so viel, als den Werthen von $Cl_2$ (nach Kopp) entspricht. Auch die wasserfreien Doppelsalze, z. B. *Ammoniumplatinchlorid*, sowie auch diejenigen der schweren Metalle : $RPtCl_6$ zeigen bei der Bildung eine Volumcontraction gleich $Cl_2$; ersteres gab statt 186 ($PtCl_4$ = 114,7; $2 NH_4Cl$ = 71,32) das Mokelularvolum 148, daher eine Contraction von 38 (= 2 Cl in den Chloriden von $NH_4$ und K, nach Kopp). Endlich zeigen auch die Doppelsalze : *Kalium-* und *Ammoniumzinnchlorid* $K_2SnCl_6$

(1) Chem. News 49, 278.

(spec. Gewicht = 2,948) resp. $(NH_4)_2SnCl_6$ (spec. Gewicht = 2,511) die Molekularvolumina 138,6 (für ersteres) resp. 146,1 (für letzteres), wonach für das Kaliumsalz eine Contraction von 52,5, für das Ammoniumsalz von 39,8 eintritt. Wenn dagegen die Chloride $PtCl_2$, $ZnCl_2$ sowie $SnCl_2$ sich mit Kalium- oder Ammoniumchlorid zu Doppelsalzen vereinigen, so tritt eine Volumvergröfserung ein. Beispielsweise fand Er für *Ammoniumplatinchlorür* $(NH_4)_2PtCl_4$ (spec. Gewicht = 2,84) das Molekularvolum = 132 (berechnet aus der Summe von $PtCl_2$ und $2\,NH_4Cl$ = 116,8), für *Ammoniumzinkchlorid* (spec. Gewicht = 1,77) 137 ($ZnCl_2 + 2\,NH_4Cl$ = 120) sowie für *Ammoniumzinnchlorür* $(NH_4)_2SnCl_4$ 136,6. Aufserdem theilte Er mit, dafs das spec. Gewicht von *Kaliumantimonchlorür* $K_3SbCl_6 . 2\,H_2O$ gleich 2,42, das Molekularvolum gleich 200,8 sei, wonach die Contraction 52,6 betrage.

A. Zander (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die *specifischen Volumina* organischer flüssiger Verbindungen fortgesetzt und sich mit Versuchen über die normalen *Fettsäuren* sowie normalen *Alkohole* der Fettreihe befafst. Er fand für folgende Verbindungen folgende tabellarisch zusammengestellte Daten:

(1) Ann. Chem. 224, 56. — (2) JB. f. 1882, 27 ff.; siehe auch Weger, JB. f. 1883, 66 ff.

| | Formel | Siedepunkt | Schmelzpunkt | Spec. Gew. bei 0° | Spec. Gew. bei den Siedep. | Spec. Volumen Zander | Spec. Volumen Mittel aus allen Beobachtungen | Differenz |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ameisensäure . . . | $CH_2O_2$ | 100,8° | + 8,3° | 1,2415 | 1,1175 | 41,1 | 41,0 | — 0,1 |
| Essigsäure . . . . | $C_2H_4O_2$ | 118,1 bis 118,2° | + 16,5° | 1,0701 | 0,9372 | 63,8 | 63,8 | — |
| Propionsäure . . . . | $C_3H_6O_2$ | { 140,9° | — | { 1,0183 | { 0,8599 | { 85,9 | 85,7 | — 0,2 |
| | | 141,8° | — | 1,0183 | 0,8589 | 86,0 | | |
| Normalbuttersäure . . | $C_4H_8O_2$ | { 162,3 bis 162,4° | — | { 0,9746 | { 0,8099 | { 108,4 | 108,2 | — 0,1 |
| | | 162,5° | —4,5 bis —2° | 0,9781 | 0,8120 | 108,1 | | |
| Isobuttersäure . . . | $C_4H_8O_2$ | 154 bis 154,2° | — | 0,9651 | 0,8054 | 108,9 | — | — |
| Normalvaleriansäure . | $C_5H_{10}O_2$ | 185,4° | — | 0,9562 | 0,7828 | 130,0 | 129,9 | — 0,1 |
| Normalcapronsäure . . | $C_6H_{12}O_2$ | 204,5 bis 205° | — 1,5° | 0,9446 | 0,7589 | 152,5 | 156,6 | + 0,1 |
| Normalheptylsäure . . | $C_7H_{14}O_2$ | 223 bis 223,5° | — 10,5° | 0,9313 | 0,7429 | 174,6 | 174,2 | — 0,4 |
| Normaloctylsäure . . | $C_8H_{16}O_2$ | 236 bis 237° | + 16,5° | 0,9270 | 0,7264 | 197,8 | 197,6 | — 0,2 |
| Methylalkohol . . . | $CH_4O$ | 66,2° | — | 0,8111 | 0,7483 | 42,6 | 42,6 | — |
| Normalpropylalkohol | $C_3H_8O$ | 97,4° | — | 0,8177 | 0,7369 | 81,2 | 81,3 | + 0,1 |
| Normalbutylalkohol . | $C_4H_{10}O$ | 117,5° | — | 0,8233 | 0,7247 | 101,9 | 101,8 | — 0,1 |
| Normalamylalkohol . | $C_5H_{12}O$ | 137,8 bis 137,9° | — | 0,8282 | 0,7117 | 123,4 | 123,4 | — |
| Normalhexylalkohol . | $C_6H_{14}O$ | { 156,4 bis 156,8° | — | { 0,8327 | { 0,6982 | { 146,1 | 146,0 | — 0,2 |
| | | 157,3 bis 157,6° | — | 0,8312 | 0,6958 | 146,3 | | |
| Normalheptylalkohol . | $C_7H_{16}O$ | 175,8° | — | 0,8342 | 0,6876 | 168,3 | 167,9 | — 0,4 |
| Normaloctylalkohol . | $C_8H_{18}O$ | 195,5° | — | 0,8375 | 0,6807 | 190,6 | 190,8 | — 0,8 |

Aufserdem gab Er von sämmtlichen, diefsmal und früher (1) zur Beobachtung gelangten Körpern die *Ausdehnungscoëfficienten* an von 10 zu 10 Graden und zwar von 0° bis zu ungefähr dem Siedepunkt. Da die Ausdehnung ziemlich regelmäfsig erfolgt, so sollen hier nur die Coëfficienten bei 10° und bei dem dem Siedepunkt nahe liegendem Grade reproducirt werden :

*Ausdehnungscoëfficienten :*

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Norm. Propylalkohol | 1,0082 bei 10° | ; | 1,0997 bei | 90° |
| Isopropylalkohol . | 1,0108 „ „ | ; | 1,1001 „ | 80° |
| Allylalkohol . . | 1,0099 „ „ | ; | 1,1050 „ | 90° |
| Norm. Butylalkohol . | 1,0087 „ „ | ; | 1,1251 „ | 110° |
| Norm. Amylalkohol . | 1,0091 „ „ | ; | 1,1502 „ | 130° |
| Norm. Hexylalkohol | 1,0087 „ „ | ; | 1,1816 „ | 150° |
| Norm. Heptylalkohol | 1,0088 „ „ | ; | 1,2022 „ | 170° |
| Norm. Octylalkohol . | 1,0080 „ „ | ; | 1,2212 „ | 190° |
| Trimethylenglycol . | 1,0060 „ „ | ; | 1,1721 „ | 210° |
| Propylenglycol . . | 1,0069 „ „ | ; | 1,1717 „ | 180° |
| Ameisensäure . . | 1,0097 „ „ | ; | 1,1100 „ | 100° |
| Essigsäure . . | 1,0106 „ „ | ; | 1,1299 „ | 110° |
| Propionsäure . . | 1,0106 „ „ | ; | 1,1770 „ | 140° |
| Norm. Buttersäure . | 1,0104 „ „ | ; | 1,2007 „ | 160° |
| Isobuttersäure . . | 1,0110 „ „ | ; | 1,1895 „ | 150° |
| Norm. Valeriansäure | 1,0098 „ „ | ; | 1,2184 „ | 180° |
| Norm. Capronsäure . | 1,0095 „ „ | ; | 1,2375 „ | 200° |
| Norm. Heptylsäure . | 1,0087 „ „ | ; | 1,2490 „ | 220° |
| Norm. Octylsäure . | 1,0092 „ „ | ; | 1,2657 „ | 230° |
| Aceton . . . | 1,0136 „ „ | ; | 1,0746 „ | 50° |
| Norm. Propylchlorid | 1,0137 „ „ | ; | 1,0585 „ | 40° |
| Isopropylchlorid . | 1,0142 „ „ | ; | 1,0457 „ | 30° |
| Allylchlorid . . | 1,0137 „ „ | ; | 1,0583 „ | 40° |
| Norm. Propylbromid | 1,0123 „ „ | ; | 1,0931 „ | 70° |
| Isopropylbromid . | 1,0127 „ „ | ; | 1,0831 „ | 60° |
| Allylbromid . . | 1,0123 „ „ | ; | 1,0926 „ | 70° |
| Allyljodid . . | 1,0106 „ „ | ; | 1,1218 „ | 100° |
| Propylenbromür . | 1,0093 „ „ | ; | 1,1557 „ | 140° |
| Trimethylenbromür . | 1,0084 „ „ | ; | 1,1676 „ | 160° |
| Norm. Propyläther . | 1,0125 „ „ | ; | 1,1311 „ | 90° |
| Isopropyläther . . | 1,0130 „ „ | ; | 1,0914 „ | 60° |

(1) JB. f. 1882, 27 ff.; siehe auch Weger, JB. f. 1883, 66 ff.

| | | |
|---|---|---|
| Allyläther . . | 1,0127 bei 10°; | 1,1884 bei 90° |
| Norm. Dipropyl . | 1,0131 „ „ ; | 1,0866 „ 60° |
| Diisopropyl . . | 1,0133 „ „ ; | 1,0727 „ 50° |
| Diallyl . . . | 1,0138 „ „ ; | 1,0711 „ 50° |
| Norm. Dipropylanilin | 1,0081 „ „ ; | 1,2639 „ 240° |
| Diisopropylanilin . | 1,0087 „ „ ; | 1,2438 „ 220° |
| Diallylanilin . . | 1,0088 „ „ ; | 1,2571 „ 240° |
| Norm. Tripropylamin | 1,0105 „ „ ; | 1,1884 „ 150° |
| Triallylamin . . | 1,0103 „ „ ; | 1,1941 „ 150° |

W. Lossen und A. Zander (1) untersuchten die *specifischen Volumina* von *Kohlenwasserstoffen*; Sie fanden :

| | Formel | Siedepunkt | Sp. G. bei 0° | Sp. G. beim Siedep. | Spec. Volumina |
|---|---|---|---|---|---|
| Hexahydrotoluol | $C_7H_{14}$ | 96 bis 97° | 0,7741 | 0,6896 | 142,2 |
| Hexahydroïsoxylol | $C_8H_{16}$ | 117,5 bis 118,5° | 0,7814 | 0,6781 | 164,8 |
| Naphtalin | $C_{10}H_8$ | 217,1° | 0,982 bei 79° | 0,8674 | 147,2 |
| Hexahydronaphtalin | $C_{10}H_{14}$ | 199,5 bis 200,5° | 0,9419 | 0,7809 | 171,2 |

Folgendes waren die Ausdehnungscoëfficienten :

| | |
|---|---|
| Hexahydrotoluol . . | 1,0115 bei 10°; 1,1185 bei 90° |
| Hexahydroïsoxylol . | 1,0108 bei 10°; 1,1896 bei 110° |
| Naphtalin . . . . | 1,0000 bis 79°; 1,0008 bei 80°; 1,1239 bei 210° |
| Hexahydronaphtalin . | 1,0088 bei 10°; 1,2062 bei 200° |

Der Unterschied im spec. Volum zwischen Hexahydroïsoxylol und dem isomeren Caprylen (177,22) (2) beträgt 12,42; zwischen Hexahydrotoluol und dem isomeren *Heptylen* ist derselbe noch nicht festgesetzt, da letzteres noch nicht hierfür untersucht wurde. Doch läſst sich nach den von Schiff (2) vorgenommenen Bestimmungen der Homologen für dasselbe ungefähr die Zahl 154,8 setzen, wonach der Unterschied dieser Isomeren = 13 wäre; es scheint also hiernach die Differenz der spec. Volumina zwischen den metameren Kohlenwasserstoffen der *aromatischen* und denen der *Fettreihe* angenähert der gleiche zu sein. (Die Hydrüre der aromatischen Kohlenwasserstoffe würden sodann zugleich ein geringeres spec. Volum als die isomeren *Olefine* haben.) Aber auch der Unterschied im spec.

(1) Ann. Chem. 225, 109. — (2) JB. f. 1883, 63.

Volum von Cymol (1) (= 184 im Mittel) und dem obigen Hexahydronaphtalin beträgt 12,8; Körper die den gebräuchlichen Anschauungen zufolge sich von einem resp. zwei „Benzolkernen" ableiten, wonach also für solche auch die obige Differenz bestände. Diese ist im Uebrigen ziemlich groſs und zwar gröſser als wie Schiff (1) sie für eine sogenannte „doppelte Bindung" („Lücke") annahm, nämlich = 4; Dessen Resultat ist also in Widerspruch mit vorliegenden Untersuchungen, da mit einer Volumdifferenz von 4 Einheiten die Isomerie wohl, nicht aber mit einer solchen von 12 Einheiten erklärt werden könnte. Für letzteren Fall müſste man annehmen, daſs das Caprylen dreimal soviel „Doppelbindungen" als das Hexaïsohydroxylol besitze. Stellt man dagegen die Volume der gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffe der gleichen Reihe zusammen, so stellt sich für den Wegfall von $H_2$ durchschnittlich eine Differenz von ± 7 oder 8 Einheiten, wonach aber ebenfalls im Gegensatz zu Schiff nicht die ungesättigten, sondern die gesättigten Verbindungen das höhere Molekularvolum besitzen:

*Molekularvolumina:*

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Pentan | $C_5H_{12}$ | = 117,17 | Norm. Octan | $C_8H_{18}$ | = 186,26 |
| Amylen | $C_5H_{10}$ | = 109,95 | Caprylen | $C_8H_{16}$ | = 177,22 |
| Differenz | $H_2$ | = 7,22 | | $H_2$ | = 9,04 |
| Aethylbenzol | $C_8H_{10}$ | = 138,93 | Pentan | $C_5H_{12}$ | = 117,17 |
| Styrol | $C_8H_8$ | = 131,11 | Valerylen | $C_5H_8$ | = 103,57 |
| Differenz | $H_2$ | = 7,82 | | $H_4$ | = 13,6 = 2 × 6,8 |
| Norm. Hexan | $C_6H_{14}$ | = 140,0 | Aethylbenzol | $C_8H_{10}$ | = 138,93 |
| Diallyl | $C_6H_{10}$ | = 125,7 | Phenylacetylen | $C_8H_6$ | = 125,80 |
| Differenz | $H_4$ | = 14,3 = 2 × 7,2 | | $H_4$ | = 13,13 = 2 × 6,6 |
| Hexahydrotoluol | $C_7H_{14}$ | = 141,8 | Hexahydroïsoxylol | $C_8H_{16}$ | = 164,8 |
| Toluol | $C_7H_8$ | = 117,97 | Isoxylol | $C_8H_{10}$ | = 139,67 |
| Differenz | $H_6$ | = 23,83 = 3 × 7,9 | | $H_6$ | = 25,13 = 3 × 8,3 |

| | | |
|---|---|---|
| Hexahydronaphtalin | $C_{10}H_{14}$ | = 171,2 |
| Naphtalin | $C_{10}H_8$ | = 147,2 |
| Differenz | $H_6$ | = 24 = 3 × 8. |

(1) JB. f. 1883, 63.

In Wahrheit erscheinen hiernach die *Benzol*kohlenwasserstoffe durchaus nicht als Derivate einer besonders constituirten Atomgruppe, sondern nichts mehr als *ungesättigte Kohlenwasserstoffe*, die sich durchaus mit den Olefinen der Fettreihe vergleichen lassen. Die Constitution des *Benzols* wäre daher nicht diejenige der gebräuchlichen Formel gemäfs, sondern die einer ungesättigten Verbindung (1).

G. Flink (2) bestimmte mit Hülfe eines von Pettersson (1880) construirten *Dilatometers* die *Molekularvolumina* von flüssigem und festem *Benzol* sowie *Phenol*. Die Operation geschah im Uebrigen derart, dafs der Apparat unter Erhitzung bis zum Sieden mit völlig luftfreier Substanz angefüllt, letztere sodann zum Erstarren gebracht, ersterer danach in warmes Wasser zum Abschmelzen an den Wandungen getaucht und sodann in ein Alkoholbad mit Kältemischung gestellt, wonach die Temperatur allmählich bis zum Schmelzpunkt des Körpers erhöht wurde. Auf die Art fand Er das Molekularvolum des flüssigen Benzols bei 0° gleich 86,726 (berechnet nach Kopp 86,752), beim Siedepunkte gleich 95,908 (3); des (festen) Phenols bei 0° 82,894, beim Siedepunkte gleich 100,238. — Für das spec. Gewicht des Benzols fand Er bei 20° 0,87901, für das (flüssige) Phenol bei 40° 1,05810. Die Ausdehnung vom festen Zustand bis zum Siedepunkte beträgt bei Benzol 25,45 Proc., bei Phenol 18,98 Proc.; wovon auf das Schmelzen selbst für ersteres 14,17, für letzteres 5,23 Proc. kommen.

W. W. J. Nicol (4) hat Seine (5) Untersuchungen über die *Molekularvolumina* von *Salzlösungen* weiter ausgedehnt. Er fand sehr bemerkenswerther Weise, dafs das Molekularvolum für Salze sich nicht verändert, wenn dieselben wasserfrei resp. im krystallisirten, wasserhaltigen Zustande zur Lösung kommen. Es sind daher in folgender Tabelle Salze mit und ohne Kry-

(1) Vgl. Brühl, JB. f. 1881, 352; dagegen auch Thomsen, JB. f. 1880, 129; f. 1882, 121 f. — (2) Ann. Phys. Beibl. **8**, 262. — (3) Vgl. Schiff, JB. f. 1883, 68. — (4) Phil. Mag. [5] **18**, 179. — (5) JB. f. 1883, 56 ff.; siehe auch Ber. 1884, 492 und Chem. News **49**, 37.

stallwasser für das Molekularvolum zusammengestellt; in derselben bedeutet n die Anzahl der Salzmoleküle, Q diejenige der zur Lösung dienenden Wassermoleküle, $\delta$ das spec. Gewicht und M. V das Molekularvolum. Ein Theil der hier untersuchten Verbindungen ist schon im vorigen JB. besprochen :

| Nr. | Salz | n | Q | $\delta$ | M. V | Aq der Salze |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $KCl$ | 1 | 100 | 1,02568 | 1827,7 | 0 |
| 2 | $KNO_3$ | 2 | 100 | 1,06524 | 1879,6 | 0 |
| 3 | $KOH$ | 2 | 100 | 1,06325 | 1815,5 | 5 (?) |
| 4 | $KClO_3$ | 1 | 100 | 1,04122 | 1846,5 | 0 |
| 5 | $K_2SO_4$ | 0,5 | 100 | 1,03758 | 1818,8 | 0 |
| 6 | $KC_2H_3O_2$ | 5 | 100 | 1,11077 | 2062,1 | 0 |
| 7 | " | 2 | 100 | 1,04932 | 1902,4 | " |
| 8 | " | 1 | 100 | 1,02553 | 1850,8 | " |
| 9 | $KBr$ | 1 | 100 | 1,04580 | 1835,1 | 0 |
| 10 | $K_2C_2O_4$ | 1 | 300 | 1,02205 | 5446,1 | — |
| 11 | $K_2CO_3$ | 1 | 200 | 1,03311 | 3618,4 | 2 oder 1½ |
| 12 | $K_2C_4H_4O_6$ | 1 | 200 | 1,03958 | 3680,5 | — |
| 13 | $KH_2PO_4$ | 1 | 300 | 1,01727 | 5442,2 | 0 |
| 14 | $KNaC_4H_4O_6$ | 1 | 200 | 1,03784 | 3671,2 | — |
| 15 | $NaCl$ | 1 | 100 | 1,02255 | 1817,5 | 0 |
| 16 | $NaNO_3$ | 2 | 100 | 1,05980 | 1858,6 | 0 |
| 17 | $NaOH$ | 2 | 100 | 1,04712 | 1795,4 | 3½ (?) |
| 18 | $NaClO_3$ | 1 | 100 | 1,03844 | 1835,9 | 2 |
| 19 | $Na_2SO_4$ | 0,5 | 100 | 1,03466 | 1808,3 | 10 |
| 20 | $NaC_2H_3O_2$ | 5 | 100 | 1,09866 | 2011,5 | 3 |
| 21 | " | 2 | 100 | 1,04380 | 1881,6 | " |
| 22 | " | 1 | 100 | 1,02280 | 1840,1 | " |
| 23 | $NaBr$ | 1 | 100 | 1,04284 | 1824,8 | 2 |
| 24 | $NaC_2O_4$ | 1 | 400 | 1,01507 | 7225,1 | — |
| 25 | $Na_2CO_3$ | 1 | 200 | 1,03038 | 3597,6 | 10 |
| 26 | $Na_2C_4H_4O_6$ | 1 | 200 | 1,03664 | 3659,9 | — |
| 27 | $NaHC_4H_4O_6$ | 1 | 200 | 1,02755 | 3670,9 | — |
| 28 | $NaH_2PO_4$ | 1 | 300 | 1,01636 | 5431,2 | 4 |
| 29 | $Na_2HPO_4$ | 1 | 200 | 1,03692 | 3608,8 | 12 |
| 30 | $Na_4P_2O_7$ | 1 | 401 | 1,03492 | 7231,5 | 10 |
| 31 | $NaPO_3$ | 1 | 301 | 1,01451 | 5441,1 | ? |
| 32 | $HCl$ | 2 | 100 | 1,01926 | 1837,6 | — |
| 33 | $H_2SO_4$ | 1 | 100 | 1,03442 | 1834,9 | — |
| 34 | $H_2C_2O_4$ | 1 | 200 | 1,01159 | 3647,7 | 2 |
| 35 | $H_2C_4H_4O_6$ | 1 | 200 | 1,01839 | 3682,6 | 0 |
| 36 | $H_3C_6H_5O_7$ | 1 | 300 | 1,01440 | 5512,6 | — |
| 37 | $BaCl_2$ | 1 | 200 | 1,05005 | 3626,5 | 2 |
| 38 | $SrCl_2$ | 1 | 200 | 1,03776 | 3621,7 | 6 (?) |
| 39 | $CdCl_2$ | 1 | 200 | 1,04276 | 3627,8 | 2 |
| 40 | $NiCl_2$ | 1 | 200 | 1,03560 | 3611,1 | 6 |
| 41 | $CoCl_2$ | 1 | 200 | 1,03219 | 3613,4 | 6 |
| 42 | $CuCl_2$ | 1 | 200 | 1,03347 | 3613,6 | 2 |
| 43 | $LiCl$ | 1 | 100 | 1,01358 | 1817,9 | 1 und 2 |

| Nr. | Salz | n | Q | $\delta$ | M. V | Aq der Salze |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 44 | $Ba(NO_3)_2$ | 1 | 200 | 1,05768 | 3650,4 | 0 |
| 45 | $Sr(NO_3)_2$ | 1 | 200 | 1,04598 | 3643,9 | 4 |
| 46 | $CdSO_4$ | 1 | 200 | 1,05482 | 3610,1 | 8/3 |
| 47 | $Li_2SO_4$ | 0,5 | 100 | 1,02615 | 1808,1 | 1 |
| 48 | $NiSO_4$ | 1 | 200 | 1,04428 | 3595,5 | 1 bis 6 |
| 49 | $CoSO_4$ | 1 | 207 | 1,04308 | 3720,6 | 1 bis 6 |
| 50 | $CuSO_4$ | 1 | 200 | 1,04391 | 3601,4 | 1 bis 4 |
| 51 | KCl | 2 | 100 | 1,04959 | 1857,1 | 0 |
| 52 | NaCl | 2 | 100 | 1,04398 | 1886,3 | 0 |
| 53 | $K_2SO_4$ | 1 | 100 | 1,07288 | 1840,1 | — |
| 54 | $Na_2SO_4$ | 1 | 100 | 1,06744 | 1819,3 | — |
| 55 | $KHSO_4$ | 1 | 100 | 1,05151 | 1841,5 | — |
| 56 | $NaHSO_4$ | 1 | 100 | 1,04886 | 1880,6 | — |

Es zeigte sich ferner als Folge obiger Thatsache, dafs die Gröfse $\Delta$ (Differenz der Molekularvolumina, dividirt durch n) für *Kalium* und *Natrium*, die in der früheren Abhandlung schon berechnet wurde, sowie auch für andere Metalle völlig unabhängig war von dem Krystallwassergehalt der Salze. Bei Ersetzung des Broms durch Chlor im *Bromkalium* zudem war $\Delta = 7{,}4$, im *Bromnatrium* $\Delta = 7{,}3$; für die Bildung von *kohlens. Kalium* aus Kaliumnitrat $\Delta = K(NO_3 - {}^1/_2\,CO_3) = 30{,}6$, für die von *kohlens. Natrium* aus Natriumnitrat $\Delta = Na(NO_3 - {}^1/_2\,CO_3) = 30{,}5$. Für die Ersetzung des Chlors durch ${}^1/_2\,SO_4$ in Kalium- und Natriumsalzen wurde früher schon die Gröfse $\Delta$ (= 9,2 im Mittel) angegeben; die gleiche Zahl fand sich in gleicher Art für ${}^1/_2$ *Chlorcadmium* sowie für *Chlorlithium;* für ${}^1/_2$ *Chlorkupfer*, ${}^1/_2$ *Chlorkobalt* und ${}^1/_2$ *Chlornickel* resultirte im Mittel $\Delta = 6{,}8$. Um zu constatiren, ob im Gegensatz zum Krystallwasser sogenanntes „Constitutionswasser“ eine Volumänderung beim Mischen von Salzlösungen erzeuge, wurde eine durchaus sorgfältige Zersetzung der Sulfate in Chloride mit Hülfe eines besonderen *Apparates* ausgeführt, welcher letztere gestattete, die hierbei auftretende Volumänderung genau zu messen. Im Wesentlichen bestand derselbe aus zwei Röhren von verschiedenem Durchmesser, die mit einer Capillare derart verbunden waren, dafs (event. durch Eingiefsen von Quecksilber in diese) beide für sich mit dem Sulfat resp. Chlorbaryum gefüllt werden sowie später im gröfseren Rohr gemischt werden konnten. Bis zum

oberen Capillarenansatz, durch welchen die Füllung (mittelst Ansaugen) geschah, wurde sodann der Apparat mit geschmolzenem, mit Wasser gesättigtem Paraffin von bestimmtem spec. Gewicht gefüllt und gewogen. Hernach, nach dem Mischen, liefs sich dann die Volumdifferenz durch Zufüllen von Paraffin ausgleichen und somit durch eine erneute Wägung jene bestimmen. Hier zeigte es sich allerdings, dafs eine Volumänderung von im Mittel von $\varDelta = -6{,}35$ vorhanden war für die *Sulfate* von *Kupfer, Zink, Nickel* und *Mangan* gegenüber denen von *Kalium* und *Natrium*, so dafs bei der Bildung eines Salzes mit Constitutionswasser eine Contraction eintritt. — Allgemein ist aus vorstehenden sowie aus den früheren (1) Untersuchungen Nicol's zu entnehmen, dafs das Molekularvolum eines Metalls oder Säureradicals zwar eine verschiedene, aber in den verschiedenen Salzen des gleichen Metalls resp. Säureradicals eine constante Gröfse ist und ferner, dafs zu unterscheiden ist zwischen *Constitutions-* und *Hydratwasser*. Ob indefs, wie es nach Obigem der Fall sein sollte, in Wahrheit die *Lösung* eines mit Wasser krystallisirenden Salzes wasserfreie und nicht wasserhaltige Moleküle in gleichmäfsiger Vertheilung enthält, bleibt namentlich gegenüber den thermochemischen dahin gehörenden Untersuchungen (Thomsen) unentschieden (2).

J. J. Thomson (3) schrieb einen sehr lesenswerthen Aufsatz über die chemischen Verbindungen der *Gase*, welcher sich wesentlich mit dem Einflufs von Zeit und Temperatur auf die Verbindungsfähigkeit derselben befafst resp. *Dissociations*vorgänge der Verbindungen bespricht. Da die hierfür dienenden Differenzialgleichungen und deren Umformungen unmöglich im Rahmen dieses Berichtes zu bringen sind, so mufs auf das Original selbst verwiesen werden.

Aus einer gröfseren Arbeit von O. Schumann (4) über die *Reibungscoëfficienten* von *Gasen, Luft* und *Kohlensäure* (5)

(1) JB. f. 1883, 56 ff. — (2) Vgl. auch Nicol, JB. f. 1883, 89 ff. — (3) Phil. Mag. [5] **19**, 233 bis 267. — (4) Ann. Phys. [2] **23**, 353 bis 403. — (5) Kundt und Warburg, JB. f. 1875, 33 f.

seien folgende Resultate hervorgehoben : 1) die Maxwell'sche Formel giebt bei verschiedener Anordnung des Versuchs Werthe für den Reibungscoëfficienten, welche gröfsere Abweichungen von einander zeigen, als den Beobachtungsfehlern entspricht; namentlich für höhere Temperaturen. 2) Man kann durch Anbringung eines Correctionsgliedes an die Maxwell'sche Formel Zahlen erhalten, welche unter sich und bei gewöhnlicher Temperatur auch mit der Transpirationsmethode (1) recht gute Uebereinstimmung zeigen. 3) Die Transpirationsmethode giebt bei Gasen infolge der Adsorption (2) bei höherer Temperatur zu grofse Werthe des Reibungscoëfficienten. Bei *Dämpfen* dagegen sind die Werthe aus demselben Grunde zu klein. 4) Die Abhängigkeit des Reibungscoëfficienten von der Temperatur nimmt mit derselben zu. 5) Die Reibungscoëfficienten aller zur Untersuchung kommenden Dämpfe haben nahezu die gleiche Temperaturfunction. 6) Die von Puluj (3) gegebene Beziehung zwischen Weglänge und *Brechungsindex* trifft für Dämpfe homologer *Ester* bei correspondirenden Temperaturen zu. — Für Dämpfe insbesondere fand Schumann : *Benzol* $\eta$ (Reibungscoëfficient) = 0,00007915 bei 19° (4); für Ester die nachstehenden Werthe :

| Name | $\eta_0$ [1] | $\eta_t$ [1] | $\eta_t$ [2] | t | Transpiration corr. 0,924 . $\eta'$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Ameisensäure-Methyläther | 0,00008380 | 0,0000982 | 0,000177 | 32,3 | 0,000164 |
| Ameisensäure-Isobutyläther . . . . . . | 7139 | 1134 | 172 | 97,9 | 159 |
| Essigsäure-Propyläther | 6855 | 1104 | 1605 | 100,9 | 148 |
| Propionsäure-Aethyläther | 7079 | 1128 | 155 | 98,3 | 143 |
| Isobuttersäure-Methyläther . . . . . . | 7011 | 1086 | 152 | 92,0 | 141 |
| Essigsäure-Isobutyläther | 7010 | 1176 | 155 | 116,3 | 143 |

(1) Aus der Schwingung (nach Maxwell). — (2) Aus der Transpiration bestimmt; $\eta_t = \eta_0 \sqrt{1 + 0,004\,t}\,(1 + 0,00164\,t)^2$.

(1) JB. f. 1881, 61 f. — (2) Bunsen, JB. f. 1883, 76 ff. — (3) Vgl. Dessen Abhandlungen : JB. f. 1874, 33; f. 1876, 44; f. 1879, 74; f. 1880, 64. — (4) Vgl. Puluj, JB. f. 1879, 74 f.

Aus Versuchen von E. W. R. Pfeiffer (1) über die Verdichtung von *Gasen* durch feste Körper unter hohen Drucken, welche für *Kohlensäure* und *Ammoniak*, die durch Kohle resp. Glaswolle unter dem Cailletet'schen Apparate (2) adsorbirt wurden (3), geht folgendes hervor : 1) die adsorbirten, auf 0° und 760 mm Druck bezogenen Volumina nehmen mit wachsendem Druck bei allen Temperaturen zu, während die nicht reducirten Volumina umgekehrt stetig abnehmen; 2) die bei Temperaturerhöhungen unter gleichbleibendem Druck vom verdichtenden Körper losgelösten Gasmengen sind diesen Temperaturerhöhungen nahezu proportional. — Er stellte ferner folgende Tabelle auf für die Adsorption verschiedener *Kohlen*arten zusammen; in derselben bedeuten die Zahlen die von 22,5 g Kohle bei 19° adsorbirten Gas-(Kohlensäure-)mengen :

| Beobachter | Kohlenart | 20 cm | 30 cm | 40 cm | 50 cm | 60 cm | 70 cm |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Joulin | Erle | 580 | 700 | 790 | 870 | 950 | 1000 |
| Chappuis | Pfaffenhutholz | 450 | 580 | 680 | 760 | 820 | 870 |
| Kayser | Buchsbaum | 370 | 470 | 560 | 610 | 660 | 780 |
| Pfeiffer (18°) | Fichte | 290 | 420 | 510 | 590 | 660 | 710 |

J. M. Crafts (4) hat von Neuem (5) eine polemische Abhandlung gegen die Versuche von V. Meyer und dessen Schülern über die abnormen *Dampfdichten* (6) von Chlor und Brom gerichtet, in welcher Er zu dem Schlusse kommt, dafs die abnorme *Ausdehnung* der *Gase* in hohen Temperaturen noch keineswegs einen Schlufs auf ihre Dissociation (der Moleküle in Atome) zulasse.

H. B. Dixon (7) untersuchte von Neuem (8) die Explosion von *Kohlenoxyd* mit Sauerstoff bei Gegenwart oder Abwesenheit von Wasserdampf, namentlich in Rücksicht auf die Horst-

(1) Ann. Phys. Beibl. 9, 680. — (2) JB. f. 1882, 56. — (3) Vgl. Bunsen, JB. f. 1883, 76 f. und Kayser, diesen JB. S. 94. — (4) Compt. rend. 98, 1259. — (5) JB. f. 1883, 48. — (6) JB. f. 1879, 49 f.; f. 1880, 29 f.; f. 1882, 50 f. — (7) Lond. Soc. Proc. 37, 56. — (8) JB. f. 1882, 149. —

mann'schen (1) Resultate. Im Allgemeinen konnte Er Seine früheren (2) Erfahrungen bestätigen, daſs eine Explosion der Körper nur bei Gegenwart von, wenn auch nur sehr geringen Mengen, Wasserdampf stattfindet. Daſs die trockenen Gase selbst bei Gegenwart von Wasserstoff (resp. Kohlenoxyd mit Knallgas) (3) sich nicht vollständig umsetzen, erklärt Er durch den Eintritt eines Gleichgewichtszustands : 1) $CO + H_2 + O = CO_2 + H_2$; 2) $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$. Die *Explosionswelle* (4) von Kohlenoxyd und mit Wasserdampf bei 10° gesättigtem Sauerstoff erreichte in einer Röhre von 13 mm Durchmesser eine Ausdehnung von über 1500 m pro Secunde. Werden die Gase bei einer genügend hohen Temperatur zur Explosion gebracht, so daſs dabei der Wasserdampf sich nicht verdichten kann, so bleibt der „Affinitätscoëfficient" constant, wie auch die angewendete Menge Sauerstoff sei; jedoch unter der Voraussetzung, daſs der Wasserstoffgehalt des Gemisches mehr als das Doppelte vom Sauerstoffgehalt beträgt. Denn der überschüssige Sauerstoff kann nicht eher auf Kohlenoxyd reagiren, als dieses nicht durch Wasserdampf zersetzt ist : $CO + H_2O = CO_2 + H_2$; so daſs ersterer eigentlich auf den frei gewordenen Wasserstoff reagirt.

Berthelot und Vieille (5) haben die Drucke gemessen, welche im Augenblicke der Explosion *detonirender Gasgemische* (6) sich äuſsern. Sie fanden in atm für Mischungen von *Wasserstoff-Sauerstoff* 6,78 bis 9,8, von Wasserstoff-*Stickstoff*-Sauerstoff 6,89 bis 9,16 atm, von Wasserstoff-*Stickoxyd* 11,08 bis 13,60; ferner von *Kohlenoxyd*-Sauerstoff 10,12, von Kohlenoxyd-Stickstoff-Sauerstoff 7,05 bis 9,33, von Kohlenoxyd-Stickoxyd 11,41, von Kohlenoxyd-Wasserstoff-Sauerstoff 8,79 bis 9,81. Für Kohlenwasserstoffe wurde gefunden : *Acetylen*-Sauerstoff 15,29, *Aethylen*-Sauerstoff 16,13, *Aethan*-Sauerstoff 16,18, *Methan*-Sauer-

(1) JB. f. 1877, 22 f. — (2) JB. f. 1882, 249. — (3) Bötsch, JB. f. 1881, 1110 f. — (4) Berthelot und Vieille, JB. f. 1883, 150. — (5) Compt. rend. 98, 545, 601; theilweise Bull. soc. chim. [2] 41, 564. — (6) Vgl. auch JB. f. 1883, 150 und 151.

stoff 16,34, Aethylen-Wasserstoff-Sauerstoff 14,27, *Methyläther*-Sauerstoff 19,91, *Aethyläther*-Sauerstoff 16,33. Auch Cyanverbindungen wurden untersucht; es gaben: *Cyan*-Sauerstoff 20,96 (vollständige Verbrennung), Cyan-Stickstoff-Sauerstoff 12,33 bis 17,70 (vollständige Verbrennung), Cyan-Stickstoff-Sauerstoff 11,78 bis 25,11 (unvollständige Verbrennung), Cyan-Kohlenoxyd-Sauerstoff 15,46 bis 21,23 (unvollständige Verbrennung), Cyan-Stickoxydul 22,66 (vollständige Verbrennung) resp. 26,02 (unvollständige Verbrennung), Cyan-Stickoxyd 16,92 (vollständige Verbrennung) resp. 23,34 (unvollständige Verbrennung). — Aus vorstehend angegebenen Drucken haben Dieselben nach einer früher von Berthelot (1) angegebenen Formel die *Verbrennungstemperaturen* (t) obiger Gasgemische sowie ihre specifischen Wärmen (sp. W.) berechnet resp. die Grenzen, innerhalb welcher die betreffenden Daten sich bewegen. Derart ergab sich für die obigen Gasgemische: Wasserstoff-Sauerstoff: t = 2406 bis 3742°, sp. W. 15,69 bis 24,40; Wasserstoff-Stickstoff-Sauerstoff: t = 1609 bis 1844° resp. 2220 bis 3219°, sp. W. 31,83 bis 36,48 resp. 18,24 bis 26,32; Wasserstoff-Stickoxyd: t = 2694 bis 3466°, sp. W. 23,17 bis 29,55; Kohlenoxyd-Sauerstoff: t = 2490 bis 3872°, sp. W. 17,56 bis 27,31; Kohlenoxyd-Stickstoff-Sauerstoff: t = 1607 bis 1876° resp. 2277 bis 3127°, sp. W. 36,25 bis 42,32 resp. 21,75 bis 29,86; Kohlenoxyd-Stickoxyd: t = 2217 bis 2839°, sp. W. 31,28 bis 40,06; Kohlenoxyd-Wasserstoff-Sauerstoff: t = 2351 bis 3663° resp. 2406 bis 3745°, sp. W. 50,61 bis 78,88 resp. 26,00 bis 40,46; Cyan-Sauerstoff (vollständige Verbrennung): t = 4272 bis 5453°, sp. W. 48,14 bis 61,45; Cyan-Stickstoff-Sauerstoff (vollständige Verbrennung): t = 2676 bis 3097° resp. 3598 bis 4566°, sp. W = 84,76 bis 98,14 resp. 57,49 bis 72,96; Cyan-Stickoxydul (vollständige Verbrennung): t = 3596 bis 4149°, sp. W. 79,70 bis 95,3; Cyan-Stickoxyd (vollständige Verbrennung) t = 3580 bis 4350°, sp. W. 80,27 bis 97,52; Acetylen-Sauerstoff: t = 3210 bis 4951°, sp. W. 62,20 bis 95,92; Aethylen-Sauerstoff: t = 2662 bis 4121°,

(1) In der JB. f. 1877, 104 angeführten Abhandlung.

sp. W. 77,84 bis 120,72. Aethan-Sauerstoff : t = 2380 bis 3707°, sp. W. 97,00 bis 151,10; Methan-Sauerstoff: t = 2483 bis 3861°, sp. W. 100,24 bis 155,84; Aethylen-Wasserstoff-Sauerstoff : t = 2587 bis 4016°, sp. W. 84,64 bis 146,92; Methyläther-Sauerstoff : t = 2628 bis 4078°, sp. W. 77,16 bis 119,54; endlich Aethyläther-Sauerstoff : t = 2068 bis 3239°, sp. W. 190,42 bis 248,20.

Dieselben (1) untersuchten im Anschlufs an obige Ergebnisse die relative Schnelligkeit der *Verbrennung explosibler Gasgemische*; Sie entwarfen dazu eine Reihe von Tabellen, welche den Einflufs 1) der Gröfse des Recipienten, 2) der Zusammensetzung der Gemische, 3) der vollständigen oder unvollständigen Verbrennung, 4) eines Ueberschusses an einem des zu verbindenden (verbrennenden) Körpers, 5) der Verbrennungsproducte, 6) eines Gases mit geringer (indifferenter) Verwandtschaft (Stickstoff); die 7) die isomeren Systeme (Bildung gleicher Verbindungen, aber nach verschiedenen Methoden), 8) die Gemische zweier brennbarer Gase und 9) endlich die obigen *Kohlenwasserstoffe* der Fettreihe zum Gegenstand der Untersuchung hatten. In den Tabellen wurde die Geschwindigkeit der Explosion in Tausendstel Secunden angegeben. Es ergab sich : ad 1) dafs die Explosion um so rascher vor sich ging, je kleiner die betreffende Bombe war; ad 2) dafs *Kohlenoxyd* sehr viel langsamer verbrennt als z. B. *Wasserstoff* oder die *Kohlenwasserstoffe* der Fettreihe; ad 3) dafs die *unvollständige* Verbrennung (bei Mangel an Sauerstoff) zugleich die raschere ist gegenüber der vollständigen; ad 4) dafs der Ueberschufs an Wasserstoff für die Explosion von Wasserstoff-Sauerstoff-*Knallgas* dieselbe verlangsamt; ad 5) dafs die Gegenwart von Verbrennungsproducten gleichfalls den Procefs der Verbrennung verlangsamt (Kohlensäure bei der Verbrennung von Kohlenoxyd in Sauerstoff); ad 6) dafs die Beimischung eines indifferenten Stoffes (Stickstoff, für Sauerstoff-Wasserstoff) ebenfalls eine Verzögerung der Verbrennung herbeiführt; ad 7) dafs dieselbe

(1) Compt. rend. **99**, 646; gekürzt Bull. soc. chim. [2] **41**, 575.

sich am raschesten vollzieht, wenn nicht Elemente ($H_2 + N_2 + O$), sondern Verbindungen ($H_2 + N_2O$) ganz oder doch zum Theil in Wechselwirkung treten; ad 8) daſs die Schnelligkeit der Verbrennung nicht das Mittel darstellt aus der Verbrennlichkeit der einzelnen Bestandtheile, sondern daſs im Gegentheil diese danach trachten, mit der ihnen speciell eigenen Geschwindigkeit zu verbrennen, so daſs eine Gleichförmigkeit des Systems nicht statthat; endlich ad 9) ist zu merken, daſs die wasserstoffreichen Kohlenwasserstoffe fast so rasch wie Wasserstoff selbst verbrennen, so daſs es scheint, als ob dieser vor dem Kohlenstoff angegriffen werde, selbst bei der totalen Verbrennung; diese geht indeſs allgemein bezüglich der Rapidität nicht nach dem Wasserstoffgehalt der Körper vor sich.

Dieselben (1) haben endlich den Einfluſs der *Dichte explodirender Gasgemische* auf den *Druck* studirt und zu dem Ende neben *Methyläther, Methan* und *Aethan* isomere Gemische untersucht: 1) der gleichen Dichte, die indeſs ihren verschiedenen näheren Bestandtheilen nach verschiedene Wärmemengen entwickelten; 2) solche, die sowohl ihrer Dichte als auch den einschlieſsenden Wärmemengen nach variirten. Jene Gemische betrafen die Bildung und Verbrennung von *Cyan*, diese die Verbrennung von *Wasserstoff*, Cyan, *Acetylen*, *Aethylen* und *Aethan*. Aus den erhaltenen Resultaten konnten folgende Schlüsse gezogen werden: 1) Wird in einem System von Gasen die gleiche Menge Wärme erzeugt, so variirt der Druck derselben proportional seiner Dichte. 2) Die *specifische Wärme der Gase* ist anscheinend von der Dichte unabhängig und zwar ebensowohl bei hohen Temperaturen als bei 0°; dieſs gilt auch für die Dichten, welche denen benachbart sind, die die Gase unter normalem Druck in der Kälte besitzen. 3) Der Druck wächst mit der in einem System gebildeten Wärmemenge und 4) wächst die specifische Wärme augenscheinlich gleichmäſsig mit dieser Wärmemenge. Diese Schlüsse sind, wie Sie besonders hervorheben, unabhängig von jeder Hyphothese

(1) Compt. 99, 705; gekürzt Bull. soc. chim. [2] 41, 558.

über die Gesetze der Gase und über ihre physikalische und chemische Constitution; sie lassen sich unmittelbar aus Ihren Versuchen folgern.

Die Abhandlung von R. Bunsen (1) über die Verdichtung (Adhäsion, *Adsorption*) der *Kohlensäure* an blanken *Glas*flächen ist auch in einem französischen Journal (2) erschienen. — Im Widerspruch mit Dessen Beobachtungen stehen neuere Untersuchungen von H. Kayser (3), welcher in Uebereinstimmung mit älteren Beobachtungen resp. mit den sonst allgemein gebräuchlichen Annahmen fand, daſs in der That die Adsorption von Gasen an Glas das Maximum schon nach Stunden oder doch nach wenigen Tagen erreiche; sowie, daſs die Temperaturerhöhung, statt nach Bunsen ein Mittel zu sein, die Adsorptionsfähigkeit der Gase für Glas zu erhöhen, im Gegentheil dieselbe zum Abnehmen oder Verschwinden bringe. — Bunsen (4) brachte gegen die Kayser'schen Vorstellungen eine Erwiderung, in welcher Er Seine früheren Ansichten resp. Resultate aufrecht erhält. — Letzteres that auch Kayser (5) in einer erneuten Entgegnung gegen diejenigen Bunsen's; zu einem einheitlichen ausgleichenden Ergebniſs sind Beide nicht gekommen.

W. Ramsay und Sydney Young (6) prüften die von J. Thomson (7) aufgestellte Theorie, wonach der *Dampfdruck* einer festen Substanz (Eis) bei einer gegebenen Temperatur geringer ist als derjenige der gleichen Substanz, aber im flüssigen Zustande (Wasser), ebenfalls bei der gleichen Temperatur. Gegenüber Regnault, nach welchem allgemein im Gegentheil die Gleichheit der Dampfspannungen von gleichen Körpern der gleichen Temperatur aber von verschiedenem Aggregatzustand angenommen wird, bestätigten Sie die Thomson'schen Resultate. Dieſs zeigten Sie für *Campher*, *Benzol*, *Essigsäure* und *Wasser* resp. *Eis*.

(1) JB. f. 1883, 76 f. — (2) Ann. chim. phys. [6] **3**, 407. — (3) Ann. Phys. [2] **21**, 495. — (4) Ann. Phys. [2] **22**, 145. — (5) Ann. Phys. [2] **23**, 416 — (6) Lond. R. Soc. Proc. **36**, 499; Chem. News **49**, 215. — (7) In der JB. f. 1874, 20 erwähnten Abhandlung.

Anschliefsend an Seine (1) Studien über Dissociationserscheinungen hat Isambert (2) nach der dort gegebenen Formel (3) für die Berechnung der *Dampftensionen* von *Flüssigkeiten* diejenigen von Gemischen der letzteren untersucht. Er fand nämlich, 1) dafs die Maximaltension des Dampfes einer Flüssigkeit nach ihrer Mischung mit einem anderen Körper dennoch proportional sind den Tensionen der Flüssigkeit bei der gleichen Temperatur. Um diefs zu prüfen, wählte Er ein Gemisch von einer flüchtigen und nicht flüchtigen Flüssigkeit, über welche Versuche indefs nähere Resultate bis dahin nicht mitgetheilt wurden. Indefs fand Er aufserdem 2) dafs auch für ein Gemisch zweier flüchtigen Flüssigkeiten die Summe der Dampftensionen H sich darstellt mittelst zweier Constanten, so dafs $H = a H_1 + bH'_1$, wenn $H_1$ und $H'_1$ die Maximaltensionen der einzelnen Flüssigkeiten bei der gleichen Temperatur T bedeuten. Diefs wurde untersucht an Gemischen von *Benzol* und *Kohlenstoffchlorid* sowie an Benzol und *Alkohol;* die Gemische ergaben :

A. Kohlenstoffchlorid und Benzol :

| T° | Tension in mm beobachtet [1]) | Tension in mm berechnet |
|---|---|---|
| 8,75 | 151,24 | 150,93 |
| 13,32 | 183,32 | 182,68 |
| 18,84 | 229,15 | 228,36 |
| 22,81 | 267,53 | — |
| 26,44 | 307,41 | 307,45 |
| 30,64 | 358,81 | 359,02 |
| 33,78 | 400,47 | 401,89 |
| 36,53 | 444,34 | 444,21 |
| 42,35 | 542,21 | 542,50 |
| 48,43 | 661,95 | — |

[1]) nach Regnault.

B. Benzol und Alkohol :

| T° | Tension in mm beobachtet [1]) | Tension in mm berechnet |
|---|---|---|
| 7,22 | 48,07 | — |
| 9,98 | 50,22 | 50,79 |
| 13,11 | 59,66 | 59,53 |
| 16,05 | 69,48 | 69,74 |
| 18,59 | 79,35 | — |

(1) Dieser JB. Thermochemie (Dissociation). — (2) Compt. rend. 98, 1327. — (3) $\log \frac{H}{h} = k(c - c') \frac{T-t}{1+\alpha T}$ (H und h = Tensionen der Dämpfe, c und c′ = spec. Wärme).

Hiernach ist also die Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werthen fast eine vollständige zu nennen. — Die obige Beziehungen von $H_1$ und $H'_1$ ließen sich noch inniger darstellen, da es sich ergab, daſs $H'_1 = cH_1$ war (c = der spec. Wärme); demzufolge bestände die Gleichung $H = (a + bc) H_1$.

D. Konowaloff (1) maſs die *Dampftensionen* unzersetzt siedender *Lösungen*, für welche Er schon früher (2) definirte, daſs sie ein Maximum oder Minimum der Dampfspannungscurve besitzen müssen. Wenn zwei Flüssigkeiten a und b sich ineinander lösen, so wird die Spannkraft der Flüssigkeit a davon abhängen, mit wievielen Molekülen der Flüssigkeit b die Moleküle von a in der Flüssigkeit zusammentreffen werden. Je gröſser die Anzahl der Moleküle von b in der Lösung wird, um so mehr convergirt die Spannkraft der Flüssigkeit a nach 0, um so mehr also die Flüssigkeit b nach dem Maximum im freien Zustande. Ist die Anzahl der Moleküle von b gleich der von a, so sind die Spannkräfte der gegebenen Flüssigkeiten gleich. Bezeichnet man mit S die Gesammtspannkraft, mit A die Dampfspannung der Flüssigkeit a, mit B diejenige von b, mit m das Verhältniſs der Anzahl der Moleküle b zu der der Moleküle a und mit $\alpha$ eine Constante, so besteht die Relation $S = \frac{A}{1 + \alpha m} + \frac{B}{1 + \alpha/m}$. Ist $\alpha = 0$ d. h. ist zwischen den beiden Flüssigkeiten eine gegenseitige Wirkung nicht vorhanden, so ist $S = A + B$, d. h. die Dampfspannung ist gleich der Summe der Spannungen der Flüssigkeiten bei allen Verhältnissen. Ist $\alpha > 0$, so hängt die Dampfspannung von m (dem Verhältniſs der heterogenen Moleküle) ab, ist $m = 0$, so ist $S = A$; ist $m = \infty$, so ist $S = B$. Wird $A = B$, so sind die Spannkräfte der gegebenen Flüssigkeiten gleich, es entspricht somit in diesem Falle das Maximum oder Minimum in der Spannungscurve dem Verhältniſs von Molekül zu Molekül.

(1) Ber. 1884, 1531; Bull. soc. chim. [2] 41, 551 (Corresp.). — (2) Vgl. JB. f. 1881, 56 ff. (Konowaloff).

Wenn A endlich $\gtrless$ B ist, so hängt die Möglichkeit der Existenz eines Maximums oder Minimums (m positiv) und das ihm entsprechende Verhältniſs von der Gröſse $\alpha$ und dem Unterschiede zwischen A und B ab. Ist B $>$ A, so ist für das Maximum m $>$ 1; d. h. in der unzersetzt siedenden Lösung überwiegt die Flüssigkeit mit gröſserer Dampfspannung; für das Minimum m $<$ 1; d. h. in der unzersetzt siedenden Lösung überwiegt die Flüssigkeit mit geringerer Dampfspannung. — Für eine wässerige Lösung von *Chlorwasserstoff* ist schon früher von Roscoe und Dittmar (1) gefunden, daſs diese unzersetzt siedet in den Gemischen : $HCl + 6{,}5 H_2O$ und $HCl + 9{,}3 H_2O$ (d. h. m = $^1/_{6,5}$ bis $^1/_{9,3}$ also $<$ 1). Dieser Fall wäre also ein solcher, in welcher die Flüssigkeit mit geringerer Dampfspannung überwiegt. Das Gleiche findet statt mit der von Friedel (2) beschriebenen Verbindung von Chlorwasserstoffsäure und Methyläther : $3(CH_3)_2O . 2HCl$ und $(CH_3O)_2 . HCl$, nur mit dem Unterschiede, daſs hier $^1/m$ (= $^2/_3$ bis 1) nicht so klein wie oben ist. Seine eigenen Untersuchungen betrafen zunächst die Lösung der *Ameisensäure* in Wasser, für welche Er im unzersetzt unter 214 mm siedenden (bei 73,5°) Zustande das Verhältniſs : 70,5 Proc. Säure und 29,5 Proc. Wasser feststellte, während unter gewöhnlichem Druck die gleiche Eigenschaft einer Säure von 77,5 Proc. HCOOH und 22,5 Proc. Wasser zukommt; ersteres Verhältniſs entspricht etwa einer Zusammensetzung $HCOOH . H_2O$, während das letztere einem Maximum der Dampfspannung (Ameisensäure überwiegend) entsprechen würde. Man erhält demnach bei abnehmendem Druck auch für Ameisensäure und Wasser ein unzersetzt siedendes Gemisch, in welchem die Flüssigkeit mit geringerer Dampfspannung überwiegt. Die unzersetzt siedenden Mischungen von *Schwefelsäureanhydrid* und Wasser gehören gleichfalls zu denen mit Minimum der Dampfspannung; es betrifft dieſs wesentlich die Mischung $SO_3 . H_2O + {^1/_{12}} H_2O = H_2SO_4 + {^1/_{12}} H_2O$. — Für die Fälle, welche einem Maxi-

(1) JB. f. 1859, 102. — (2) JB. f. 1880, 396 f.

mum der Dampfspannung entsprechen, sind Untersuchungen von Vincent und Delachanal (1) zu erwähnen, welche unzersetzt siedende Verbindungen von *Methylalkohol* sowie *Aethylalkohol* mit *Acetonitril* darstellten, etwa der Formel $C_2H_6O . CH_3CN$ (Siedepunkt 72,6°) sowie resp. $5 CH_4O . CH_3CN$ (Siedepunkt 63,7) entsprechend. Auch *Propylalkohol* soll mit Wasser die Verbindung $C_3H_8O . H_2O$ nach Chancel (2) bilden, deren Existenz allerdings von Pierre und Puchot (3) geläugnet wurde. Nach Konowaloff besitzen in ähnlicher Weise Mischungen von *Allylalkohol* und Wasser (wahrscheinlich $C_3H_6O . H_2O$) bei 87° eine bedeutend gröfsere Spannkraft des Dampfes, als diejenige für jeden der Bestandtheile. Bütlerow (4) beschrieb das Hydrat des *Trimethylcarbinols* : $2 C_4H_{10}O . H_2O$ mit dem Siedepunkt 80°; eine unzersetzt siedende Mischung von *Buttersäure* und Wasser enthält 18,4 Proc. Säure und 81,6 Proc. Wasser, eine solche von *Propionsäure* scheint nach Ihm nur wenige Proc. Wasser zu enthalten.

Nach Versuchen von E. Régéczy-Nagy (5) ist das von Poiseuille (6) aufgestellte Gesetz, welches aussagt, dafs die durch *Capillarröhren* strömende Menge *Flüssigkeit* dem Drucke proportional wachse, nicht zutreffend. Ersterer fand vielmehr, dafs sowohl bei langen und engen Capillarröhren als bei kurzen und weiten Röhren die Strömungsgeschwindigkeit bei gröfseren Drucken rascher zunimmt, als jenes einfache Verhältnifs es gestatten dürfte.

D. Mendelejeff (7) mafs die Ausdehnung von *Flüssigkeiten*, welche Er nach dem Vorgange von Thorpe (8) und auf Grundlage von Dessen Versuchen für die heterogensten Körper ziemlich regelmäfsig fand. Wenn man die äufsersten Glieder der Thorpe'schen Reihe : *Phosphorbromür* und *Untersalpetersäureanhydrid* (Stickstoffdioxyd) mit dem Quecksilber vergleicht,

(1) JB. f. 1880, 396 f. — (2) JB. f. 1869, 358. — (3) JB. f. 1872, 317. — (4) JB. f. 1871, 415. — (5) Ung. naturw. Ber. **1**, 232. — (6) JB. f. 1847 u. 1848, 139. — (7) Ann. chim. phys. [6] **2**, 271; Chem. Soc. J. **45**, 126; im Ausz. Ber. (Ausz.) 1884, 129. — (8) JB. f. 1880, 18 ff.

in welchen also die positiven Zahlen für die Ausdehnung sehr divergiren, so erhält man dennoch das Verhältnifs derselben für bestimmte Temperaturen fast constant, d. h. die Ausdehnung ist gleichförmig. Phosphorbromür dehnt sich bei resp. 10, 20, 30, 40° fast genau so viel aus (t) wie *Quecksilber* bei den Temperaturen 46,8°; 93,7°; 140,9°; 189,1° (T), woraus das constante Verhältnifs T : t = 4,7 (4,68; 4,69; 4,72) folgt; Stickstoffdioxyd dehnt sich analog bei resp. 5, 10, 15, 20° fast genau um den Betrag (t) aus, um welchen sich das Quecksilber bei den Temperaturen 43,6°; 86,5°; 129,7°; 174,6° ausdehnt, woraus das constante Verhältnifs : T : t = 8,7 (8,72; 8,65; 8,70) sich ergiebt. Diese Gleichmäfsigkeit der Ausdehnung läfst sich durch den Ausdruck $v = (1 - kt)^{-1} = \frac{1}{1 - kt}$ geben, in welchem k einen für jede Flüssigkeit specifischen Werth besitzt, den Mendelejeff „*Modulus* der Ausdehnung" nennt. Da nun aber die Dichte D (der Flüssigkeit bei t°) umgekehrt proportional dem Volumen ist, so folgt : $D = D_0 (1 - kt) = D_0 - kD_0 t$, in welcher Gleichung $D_0$ die Dichte bei 0° darstellt; woraus erhellt, dafs beim Temperaturwechsel die Veränderung der Dichte $\frac{dD}{dt}$ eine Constante sei $= -kD_0$. Der Ausdruck $v = (1 kt)^{-1}$ kann übrigens streng nur für eine ideale Flüssigkeit gelten. Bei solchen Temperaturen, für welche das Molekulargewicht resp. die Dampfdichten kleiner werden, wächst die Gröfse der Abweichung von dem Verhältnifs T : t; natürlich aufserdem bei solchen, wobei eine Veränderung des Zustandes der Flüssigkeit vor sich geht. Das *Wasser*, welches unter den gewöhnlichen Flüssigkeiten die geringste Molekulargröfse, ein grofses Capillaritätsvermögen sowie nahe aneinander liegende Siede- und Gefrierpunkte, zeigt Abweichungen (1), die bei keiner anderen untersuchten Flüssigkeit so bedeutend sind. Für *Quecksilber* erhält man bei 0° für k die Zahl 0,000180, bei 100° 0,000178, bei 200° 0,000175, also

(1) Hierfür ist der Werth k bei 50° fast 0,00047; zwischen 25 und 30° ist er $1^1/_2$ mal so klein, während er bei 100° $1^1/_2$ mal so grofs ist.

im Gegensatz zu Wasser abnehmende Werthe bei der Temperatursteigerung, wenn auch zu sehr geringen Differenzen; dagegen zeigen die meisten übrigen Flüssigkeiten zunehmende Werthe bei steigender Temperatur. — Sind die spec. Gewichte D und $D_1$ gegeben bei t und $t_1$, so ist der *Modulus* k (s. oben) $= \frac{D - D}{Dt_1 - D_1 t}$; sind indeſs die Volumina v und $v_1$ gegeben, so ist $k = \frac{v_1 - v}{t_1 v_1 - tv}$.

In einer späteren Untersuchung hat Derselbe (1) den Zusammenhang zwischen der absoluten *Siedetemperatur* $t_1$ und dem Ausdehnungsmodulus k unter der Annahme interpretirt, daſs man die bekannte Formel für die Ausdehnung der Gase $V_t = 1 + \alpha t$ mit derjenigen für die Ausdehnung der Flüssigkeiten (nach Obigem) $V_t = \frac{1}{1 - kt}$ combiniren könne und zwar auf Grundlage einer von Thorpe und Rücker (2) gegebenen Formel über die Beziehungen zwischen kritischer Temperatur und Wärmeausdehnung für Flüssigkeiten. Hiernach wäre $at_1 = \frac{1}{k} - \frac{1}{\alpha}$ und wenn die Constante a = 2 und $1/\alpha = 273$, so wäre zu schreiben $1/k = 2t_1 + 273$, wodurch also $t_1$ und $k_1$ sich gegenseitig bestimmen. Nähert sich $1/\alpha$ der Zahl 273 und bleibt der Bruch constant, so ist 1/k eine für verschiedene Flüssigkeiten wechselnde Gröſse.

Gegen vorstehende Mittheilungen wendete M. Avenarius (3) ein, daſs die Formel $v = (1 - kt)^{-1}$ eine allgemeine Gültigkeit (wie oben auch schon Mendelejeff zugab) nicht besitze, namentlich nicht für die kritischen Temperaturen resp. unter constanten kritischen Drucken. Dementgegen stellte Ersterer die Formel $v - a - b \log (T - t)$ auf, in welcher T die kritische Temperatur sowie a und b zwei (positive) Constanten bedeuten. Die von Mendelejeff hervorgehobene Gleichförmig-

(1) Ber. (Ausz.) 1884, 301. — (2) Dieser JB.: Thermochemie. — (3) Ann. Phys. Beibl. 9, 306.

keit der Ausdehnung erklärt sich nach Avenarius einerseits durch den nahezu linearen Gang der Ausdehnung, andererseits dadurch, dafs bei einigen Flüssigkeiten die Werthe von b sich als wenig von einander verschieden erweisen.

P. de Heen (1) machte Mendelejeff's Formel gegenüber eine Prioritätsreclamation, in welcher Er diese von Seiner früher (2) gegebenen ableitet: $V = \sqrt[1-m]{1 + (1-m)\alpha t}$. Ist m = 2, so resultirt daraus die Mendelejeff'sche, ist m = 0, die allgemeine Formel $V = 1 + \alpha t$.

R. Schiff (3) hat Seine (4) Untersuchungen über die *Capillaritätsconstanten* der *Flüssigkeiten* beim Siedepunkt ausführlicher mitgetheilt. Da die Methode selbst erörtert wurde, so sind hier nur die Versuchsdaten zu bringen, wobei zu erwähnen ist, dafs nunmehr (zum Unterschiede von den früheren Werthen) für die betreffenden unten stehenden Zahlenwerthe $a^2$ die Steighöhe in einem Rohr von 1 mm Radius, s das spec. Gewicht bedeutet und $N = \frac{a^2}{2v} \cdot 1000$ ist, in welchem Ausdruck v das Molekularvolum bezeichnet. N ist hiernach die „gehobene Molekülzahl". $\frac{1}{2}a^2s$ stellt das von der Längeneinheit der Contactlinie zwischen Flüssigkeit und fester Wand getragene Flüssigkeitsgewicht vor.

*Capillaritätsconstanten beim Siedepunkt.*

| | | $a^2$ | $\frac{1}{2}a^2s$ | N |
|---|---|---|---|---|
| 1) Normales Hexan . . . . . | $C_6H_{14}$ | 4,514 | 1,386 | 16,1 |
| 2) Diisobutyl (Octan) . . . . | $C_8H_{18}$ | 3,909 | 1,205 | 10,5 |
| 3) Diisoamyl (Decan) . . . . . | $C_{10}H_{22}$ | 3,579 | 1,096 | 7,7 |
| 4) Amylen . . . . . . . . . | $C_5H_{10}$ | 4,852 | 1,541 | 22,0 |
| 5) Caprylen . . . . . . . . . | $C_8H_{16}$ | 4,080 | 1,286 | 11,5 |
| 6) Diallyl . . . . . . . . . | $C_6H_{10}$ | 4,627 | 1,504 | 18,3 |
| 7) Benzol . . . . . . . . . | $C_6H_6$ | 5,245 | 2,127 | 27,3 |
| 8) Toluol . . . . . . . . . | $C_7H_8$ | 4,746 | 1,846 | 20,1 |

(1) Chem. Soc. J. 45, 408 (wo der Name fälschlich Hein gedruckt ist). — (2) JB. f. 1882, 65 f. — (3) Ann. Chem. 223, 47 bis 106; Gazz. chim. ital. 14, 292. — (4) JB. f. 1882, 66 f.

| | | $a^2$ | $\frac{1}{2}a^2s$ | N |
|---|---|---|---|---|
| 9) o-Xylol | $C_8H_{10}$ | 4,437 | 1,677 | 16,0 |
| 10) m-Xylol | $C_8H_{10}$ | 4,437 | 1,679 | 15,9 |
| 11) p-Xylol | $C_8H_{10}$ | 4,430 | 1,670 | 15,8 |
| 12) Aethylbenzol | $C_8H_{10}$ | 4,495 | 1,710 | 16,2 |
| 13) Propylbenzol, normal | $C_9H_{12}$ | 4,219 | 1,561 | 13,0 |
| 14) Aethyltoluol | $C_9H_{12}$ | 4,184 | 1,546 | 12,9 |
| 15) Mesitylen | $C_9H_{12}$ | 4,085 | 1,516 | 12,6 |
| 16) Cymol | $C_{10}H_{14}$ | 3,839 | 1,391 | 10,4 |
| 17) Methylalkohol | $CH_3OH$ | 5,107 | 1,909 | 59,8 |
| 18) Aethylalkohol | $C_2H_5OH$ | 4,782 | 1,765 | 38,5 |
| 19) Propylalkohol | $C_3H_7OH$ | 4,718 | 1,762 | 29,0 |
| 20) Isopropylalkohol | $C_3H_7OH$ | 4,592 | 1,702 | 28,2 |
| 21) Isobutylalkohol | $C_4H_9OH$ | 4,416 | 1,604 | 21,7 |
| 22) Isoamylalkohol | $C_5H_{11}OH$ | 4,289 | 1,534 | 17,4 |
| 23) Dimethyläthylcarbinol | $C_5H_{11}OH$ | 4,283 | 1,550 | 17,6 |
| 24) Allylalkohol | $C_3H_5OH$ | 5,006 | 1,955 | 33,8 |
| 25) Chloroform | $CHCl_3$ | 3,150 | 2,210 | 18,6 |
| 26) Tetrachlorkohlenstoff | $CCl_4$ | 2,756 | 2,040 | 13,3 |
| 27) Aethylenchlorid | $C_2H_4Cl_2$ | 4,198 | 2,429 | 24,6 |
| 28) Aethylidenchlorid | $C_2H_4Cl_2$ | 3,684 | 2,052 | 20,8 |
| 29) Propylchlorid | $C_3H_7Cl$ | 4,359 | 1,866 | 23,8 |
| 30) Aceton | $C_3H_6O$ | 5,189 | 1,947 | 33,6 |
| 31) Paraldehyd | $C_6H_{12}O_3$ | 3,530 | 1,542 | 11,7 |
| 32) Diäthylacetal | $C_6H_{14}O_2$ | 3,656 | 1,346 | 11,4 |
| 33) Dimethylacetal | $C_4H_{10}O_2$ | 4,002 | 1,639 | 18,4 |
| 34) Aether | $C_4H_{10}O$ | 4,521 | 1,571 | 21,3 |
| 35) Ameisensäure-Aethyläther | $C_3H_6O_2$ | 4,528 | 1,976 | 26,8 |
| 36) Ameisensäure-Propyläther | $C_4H_8O_2$ | 4,485 | 1,811 | 20,6 |
| 37) Ameisensäure-Isobutyläther | $C_5H_{10}O_2$ | 4,149 | 1,615 | 15,8 |
| 38) Ameisensäure-Isoamyläther | $C_6H_{12}O_2$ | 4,064 | 1,540 | 13,8 |
| 39) Essigsäure-Methyläther | $C_3H_6O_2$ | 4,556 | 2,010 | 27,2 |
| 40) Essigsäure-Aethyläther | $C_4H_8O_2$ | 4,268 | 1,771 | 20,2 |
| 41) Essigsäure-Propyläther | $C_5H_{10}O_2$ | 4,022 | 1,592 | 15,6 |
| 42) Essigsäure-Isobutyläther | $C_6H_{12}O_2$ | 3,923 | 1,489 | 12,8 |
| 43) Essigsäure-Isoamyläther | $C_7H_{14}O_2$ | 3,720 | 1,381 | 10,6 |
| 44) Propionsäure-Methyläther | $C_4H_8O_2$ | 4,289 | 1,806 | 20,6 |
| 45) Propionsäure-Aethyläther | $C_5H_{10}O_2$ | 3,980 | 1,584 | 15,6 |
| 46) Propionsäure-Propyläther | $C_6H_{12}O_2$ | 3,804 | 1,461 | 12,6 |
| 47) Propionsäure-Isobutyläther | $C_7H_{14}O_2$ | 3,544 | 1,324 | 10,2 |
| 48) Propionsäure-Isoamyläther | $C_8H_{16}O_2$ | 3,459 | 1,262 | 8,8 |

| | | $a^2$ | $\frac{1}{2}a^2s$ | N |
|---|---|---|---|---|
| 49) Buttersäure-Methyläther . . | $C_5H_{10}O_2$ | 4,086 | 1,625 | 15,9 |
| 50) Buttersäure-Aethyläther . . | $C_6H_{12}O_2$ | 3,776 | 1,454 | 12,6 |
| 51) Buttersäure-Propyläther . . | $C_7H_{14}O_2$ | 3,621 | 1,350 | 10,4 |
| 52) Buttersäure-Isobutyläther . | $C_8H_{16}O_2$ | 3,361 | 1,221 | 8,5 |
| 53) Isobuttersäure-Methyläther . | $C_5H_{10}O_2$ | 3,965 | 1,595 | 15,7 |
| 54) Isobuttersäure-Aethyläther . | $C_6H_{12}O_2$ | 3,692 | 1,418 | 12,3 |
| 55) Isobuttersäure-Propyläther . | $C_7H_{14}O_2$ | 3,544 | 1,319 | 10,2 |
| 56) Isobuttersäure-Isobutyläther . | $C_8H_{16}O_2$ | 3,368 | 1,220 | 8,5 |
| 57) Valeriansäure-Methyläther . | $C_6H_{12}O_2$ | 3,853 | 1,503 | 12,9 |
| 58) Valeriansäure-Aethyläther . | $C_7H_{14}O_2$ | 3,600 | 1,349 | 10,8 |
| 59) Valeriansäure-Propyläther . | $C_8H_{16}O_2$ | 3,459 | 1,262 | 8,8. |

D e r s e l b e (1) berechnete aus obigen Daten und zwar derjenigen Körper, welche zwar eine verschiedene Zusammensetzung aber nahezu die gleichen Werthe von N zeigen, dafs die *Capillaritätsäquivalente* der Elemente Kohlenstoff, Sauerstoff und Chlor folgenden Wasserstoffwerthen entsprechen : C = 2 H, O = 3 H, Cl = 7 H. Durch entsprechende Vertretung dieser Werthe müfsten hiernach die Constanten unverändert bleiben. Auf die Weise fand Er für N den Ausdruck : $N = \frac{e^{a - bH}}{H}$, in welchem e die Basis der natürlichen Logarithmen, a (= 6,48293) sowie b (= 0,16763) Constanten sind, welche sich aus den Beobachtungen ergeben, und H die Anzahl der Wasserstoffatome vorstellt. Die Berechnungen sowohl für N als auch die daraus folgenden für $a^2$ stimmten mit den beobachteten Werthen ziemlich überein. Später berücksichtigte Er auch die Elemente *Brom, Jod, Stickstoff, Schwefel* und *Phosphor*, woraus sich ergab, dafs für Brom, Jod und Schwefel einheitliche, für Stickstoff und Phosphor aber je nach der Natur der Verbindungen verschiedene Werthe auftraten. Hiernach war Br = 13 H, J = 19 H, S = 5,5 H. N war für primäre Amine = 0 H, für secundäre = 1 H, für tertiäre = 2 H, in der Nitrogruppe ebenfalls = 2 H, in den Cyanverbindungen = 3 H. P fand Er, wenn fünfwerthig = 4 H, wenn dreiwerthig = 5 H.

(1) Gazz. chim. ital. **14**, 368 bis 447.

O. Rother (1) bestimmte die *Capillarität* von *Salzlösungen* und deren Gemische. Er benutzte statt der (wie üblich) Röhren von kreisförmigem solche von elliptischem Querschnitt, weil der kreisförmige unter dem Mikroskop fast immer schwach elliptisch erscheine, um somit den hieraus hervorgehenden Fehler zu vermeiden. Man kann auch für die Röhren mit elliptischem Querschnitt die gleiche mathematische Entwickelung benutzen wie für die mit kreisförmigem, so dafs das $a^2$ (Capillaritätsconstante S. 103) dadurch nicht wesentlich geändert wird. Zum Vergleich der Resultate untereinander wurden die Capillaritätsconstanten auf eine mittlere Temperatur von 15° reducirt mit Hülfe der angenäherten Formel $a^2_{15} = a^2(1 + 0,029\,t)$, welche sich aus Beobachtungen von Brunner (2) sowie Frankenheim (3) ergiebt. Für *Wasser* fand Er im Mittel aus 6 Beobachtungen $a^2_{15} = 14,714$ (4). Für Salzlösungen kamen *Chlornatrium*, *Chlorkalium*, *schwefels. Natrium* und *schwefels. Kalium* in Anwendung. In der folgenden Tabelle hat $a^2$ die obige Bedeutung, $\sigma$ stellt das spec. Gewicht der Lösung vor und $\alpha$ die wirkliche Cohäsion, welche sich für die genannten Salze ergab : $\alpha = Ay + B$, in welcher Gleichung y gleich der Anzahl der Salzäquivalente ist und A wie B Constanten bedeuten. Diese ergaben sich, wie folgt : I. NaCl : $\alpha = 0,1566\,y + 7,357$; II. KCl : $\alpha = 0,1666\,y + 7,357$; III. $Na_2SO_4$ : $\alpha = 0,1382\,y + 7,357$; IV. $K_2SO_4$ : $\alpha = 0,1595\,y + 7,357$. Die Zahl A wächst mit den Salzen mit gröfserem Molekulargewicht, B bleibt dagegen unverändert :

| $\sigma$ | $a^2$ | $\alpha$ | $\sigma$ | $a^2$ | $\alpha$ |
|---|---|---|---|---|---|
| | NaCl | | | $Na_2SO_4$ | |
| 1,02263 | 14,532 | 7,413 | 1,02865 | 14,517 | 7,415 |
| 1,04668 | 14,383 | 7,527 | 1,05980 | 14,111 | 7,499 |
| 1,09589 | 14,082 | 7,716 | 1,02858 | 14,416 | 7,414 |
| 1,07697 | 14,188 | 7,640 | 1,05229 | 14,183 | 7,480 |
| 1,12130 | 13,953 | 7,823 | 1,04270 | 14,274 | 7,442 |

(1) Ann. Phys. [2] **21**, 576. — (2) Vgl. JB. f. 1847/48, 4. — (3) Daselbst 4, 12; f. 1849, 6. — (4) Frankenheim (1835) fand $a^2 = 14,84$ bei 16,5°; Quincke $a^2 = 14,70$ bei 15°.

| σ | $a^2$ | α | σ | $a^2$ | α |
|---|---|---|---|---|---|
| | KCl | | | $K_2SO_4$ | |
| 1,02018 | 14,555 | 7,424 | 1,02573 | 14,450 | 7,411 |
| 1,04216 | 14,391 | 7,499 | 1,04216 | 14,185 | 7,469 |
| 1,08660 | 14,091 | 7,656 | 1,02510 | 14,455 | 7,409 |
| 1,08493 | 14,100 | 7,649 | 1,02416 | 14,467 | 7,408 |
| 1,10885 | 13,958 | 7,739 | 1,03858 | 14,297 | 7,424 |

Aus vorstehenden Daten lassen sich die Capillaritätsconstanten der Gemische dieser Salzlösungen berechnen durch die Erwägung, dafs $a^2 = u_1a_1^2 + u_2a_2^2 + u_3a_3^2 + u_4a_4^2$ und $\alpha = u_1\alpha_1 + u_2\alpha_2 + u_3\alpha_3 + u_4\alpha_4$ ist, wenn $a_1^2a_2^2a_3^2a_4^2$ die specifischen, $\alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4$ die wirklichen Cohäsionen bedeuten und $u_1u_2u_3u_4$ in Volumtheilen ausgedrückte Gröfsen sind, welche die Bedingung befriedigen : $u_1 + u_2 + u_3 + u_4 = 1$. Folgendes sind in diesem Sinne die beobachteten und berechneten Werthe von $\alpha$ und $a^2$ :

| $a^2$ beobachtet | $a^2$ berechnet | Differenz | α beobachtet | α berechnet | Differenz |
|---|---|---|---|---|---|
| 14,485 | 14,488 | — 0,003 | 7,417 | 7,420 | — 0,003 |
| 14,276 | 14,268 | + 0,008 | 7,498 | 7,494 | + 0,004 |
| 14,258 | 14,257 | + 0,001 | 7,543 | 7,552 | — 0,009 |
| 14,234 | 14,232 | + 0,002 | 7,541 | 7,546 | — 0,005 |
| 14,117 | 14,116 | + 0,001 | 7,606 | 7,612 | — 0,006 |

C. Schall (1) untersuchte die Anziehung der gleichartigen *Moleküle* von *Flüssigkeiten* durch eine Methode, wonach die *Cohäsion* derselben mittelst Platten geprüft wurde, die von der Oberfläche der betreffenden Flüssigkeit durch ein bestimmtes Gewicht abgerissen werden konnten und welche derart vergleichbare Zahlen lieferte. Die Platten sind auf der Flüssigkeitsoberfläche genau horizontal zu stellen resp. von derselben derart abzureifsen, zu welchen Operationen eine im Original beschriebene, mit Zeichnungen erläuterte *Wage* dient. Zunächst zeigte

(1) Ber. 1884, 2555 bis 2577.

sich, dafs die Cohäsion beim Erwärmen einer Flüssigkeit abnimmt und zwar direct dem Quadrate der entsprechenden *spec. Gewichte* gemäfs. Versuche mit Wasser, Benzol, Toluol, Monochlorbenzol, Mononitrobenzol, Anilin, Essigsäure-Aethyläther, Aethylalkohol und Isoamylalkohol ergaben ferner, dafs die Moleküle einer Flüssigkeit sich mit einer Kraft anziehen, welche abnimmt proportional ihrer Anzahl, sowie umgekehrt proportional dem Quadrate des von ihnen eingenommenen Raumes; d. h. die Cohäsion gleichartiger Moleküle nimmt ab direct proportional dem Quadrate der spec. Gewichte und proportional ihrer *Masse*. Für die Körper Isoamylalkohol und Benzol, die *Säuren :* Ameisensäure, Propionsäure, Buttersäure, Isovaleriansäure, die *Ester :* Isovaleriansäure-Isoamyläther, Benzoësäure-Isoamyläther, Oxalsäure-Aethyläther, ferner Essigsäureanhydrid, Benzaldehyd und Cuminol fand sich, dafs das Verhältnifs der Cohäsion wie der spec. Gewichte zweier Flüssigkeiten beim Siedepunkt unter verschiedenen Drucken (10, 15, 20, 25, 50, 75, 760 mm) nahezu dasselbe bleibt; jedoch unter der Voraussetzung, dafs die in Vergleich gezogenen spec. Gewichte den angegebenen Temperaturen, aber für gewöhnlichen Druck entsprechen. — Da die *Ausdehnung* in der Fläche gleich $^2/_3$ der cubischen ist, die cubische aber umgekehrt proportional den spec. Gewichten, so ist die Flächenausdehnung proportional der $^2/_3$ Potenz der spec. Gewichte. Bedeuten daher s und s′ die spec. Gewichte, G und G′ die Abreifsgewichte bei bestimmten Wärmegraden, so ist $G = G'\left(\frac{s}{s'}\right)^2 . \left(\frac{s}{s'}\right)^{2/3}$, in Anbetracht der oben gegebenen Relation zwischen Cohäsion und spec. Gewicht. Bezeichnet man ferner mit h diejenige Kraft, welche die Capillarattraction und Depression von Flüssigkeiten (in Röhren) bewirkt, mit a die Adhäsion des Glases (der Röhre) zur Flüssigkeit, die Cohäsion der letzteren gleich c, so ist $c = a - h$, resp. die Kraft $h = a - c$; diese bewirkt auch die Form des Meniscus in einer Steigröhre, welcher concav ist, wenn $a > c$, dagegen convex, wenn $a < c$ ist. Das Verhältnifs der Cohäsionen $c/c'$ bei verschiedenen Wärmegraden mufs gleich sein demjenigen von $G/G'$;

also $\frac{c}{c'} = \left(\frac{s}{s'}\right)^2 \cdot \left(\frac{s}{s'}\right)^{2/3}$. Nimmt man endlich an, dafs für die *Adhäsion* = a einer Glasmasse an einer Flüssigkeit (resp. umgekehrt) die gleiche Beziehung wie für die Cohäsion gelte, so dafs $\frac{a}{a'} = \left(\frac{s}{s'}\right)^2 \cdot \left(\frac{s}{s'}\right)^{2/3}$ wird, so können durch Umformung dieser und der obigen Gleichungen folgende Beziehungen aufgedeckt werden : h (capillar gehobene Flüssigkeitssäule bei höherer Temperatur) = a — c und h' (capillar gehobene Flüssigkeitssäule bei gewöhnlicher Temperatur) = a' — c';

ferner $a' = \frac{a}{\left(\frac{s}{s'}\right)^2 \cdot \left(\frac{s}{s'}\right)^{2/3}}$ und $c' = \frac{c}{\left(\frac{s}{s'}\right)^2 \cdot \left(\frac{s}{s'}\right)^{2/3}}$; daher

$h' = \frac{a-c}{\left(\frac{s}{s'}\right)^2 \cdot \left(\frac{s}{s'}\right)^{2/3}}$ sowie $= \frac{h}{\left(\frac{s}{s'}\right)^2 \cdot \left(\frac{s}{s'}\right)^{2/3}}$; so dafs also h'

ausgedrückt werden kann durch h. Die hiernach verglichenen, einerseits berechneten, andererseits nach Schiff (1) bestimmten *Steighöhen* organischer Flüssigkeiten zeigten eine leidliche Uebereinstimmung; es nimmt demgemäfs die Steighöhe in Capillaren beim Erwärmen ab proportional dem Quadrate und der $^2/_3$ Potenz der spec. Gewichte. Es ergab sich indefs, dafs gewisse Substanzen (*Wasser* und *Schwefel*) diesem Gesetz nicht folgen und nimmt Er demgemäfs an, dafs bei letzteren Körpern der Grund der Abweichung in einer Veränderung der *Molekulargröfse* liegt.

In Fortsetzung Seiner (2) Untersuchungen über die Ausdehnung von *Flüssigkeiten* hat P. de Heen (3) auch die innere *Reibung* (*Viscosität*) derselben studirt und zwar zum gröfsten Theil an den von Přibram und Handl (4) gegebenen Beispielen. Er fand, dafs wenn man mit F und F' die Reibungscoëfficienten von zwei Flüssigkeiten bei einer bestimmten Temperatur bezeichnet und mit $F_{20}$ resp. $F'_{20}$ diejenigen derselben Flüssigkeiten bei 20° höherer Temperatur, die Gleichung

(1) JB. f. 1882, 66 f. und dieser JB. weiter unten. — (2) JB. f. 1882, 65 f. — (3) Belg. Acad. Bull. [3] 7, 248. — (4) JB. f. 1881, 81 ff.

besteht $\frac{F}{F'} = \left(\frac{F/F_{20}}{F'/F'_{20}}\right)^{5,5}$ oder $\frac{F}{F_{20}\sqrt[5,5]{F}} = \frac{F'}{F'_{20}\sqrt[5,5]{F'}}$ $= \frac{F''}{F''_{20}\sqrt[5,5]{F''}}$ ..... = Const.; woraus folgt : $\frac{F}{F_{20}} = \sqrt[5,5]{F}$ × Const. Natürlich findet diese Beziehung auch bei anderen Differenzen in der Temperatur statt, jedoch selbstverständlich unter einem anderen Exponenten resp. einem anderen Wurzelzeichen. Der Ausdruck $F/F_{20}$ betrug für einige *Alkohole* der Fettreihe ± 1,7, für *Ester* wie *Halogenverbindungen* derselben ± 1,3. Bei *Wasser* sowie *Aldehyden* variiren die Werthe sehr beträchtlich mit der Temperatur; für diese Körper sind dieselben in Wahrheit gröfser als die Berechnung sie erheischt. Für Wasser ist $F/F_{20}$ = 1,78 (ber. 1,49), für *Propylaldehyd* 1,29 (ber. 1,17), für *Butylaldehyd* 1,45 (ber. 1,29), für *Isobutylaldehyd* endlich 1,40 (ber. 1,24).

W. C. Röntgen (1) constatirte die Abnahme der *Viscosität* für *Wasser* bei zunehmendem Druck. Als Apparat diente Ihm dazu eine, in der Mitte mit 2 Kugeln versehene Capillare, welche mit Hülfe einer besonderen Vorrichtung frei beweglich in einem Piezometer aufgehängt war. Unten war dieses mit Quecksilber, im Uebrigen wie der Reibungsapparat mit Wasser gefüllt. Als Fehlerquelle war bei diesem Versuch nur zu bemerken, dafs das Niveau des Quecksilbers im Piezometer durch den Druck tiefer gelegt wird und dadurch die Druckdifferenz, unter welcher das Wasser fliefst, vergröfsert.

Für andere *Flüssigkeiten*, nämlich *Aether* und *Benzol*, sowie auch tropfbar flüssige *Kohlensäure* (2) fanden jedoch E. Warburg und J. Sachs (3) im Gegentheil, dafs die *Viscosität* mit zunehmender Dichte zunehme. Setzt man den Reibungscoëfficienten bei Atmosphärendruck $\mu$, so ist $\mu = \mu_0 (1 + \alpha . p)$, in welcher Gleichung p den zugefügten Ueberdruck bedeutet (Einheit des Ueberdrucks = dem Druck von 1 kg auf den

(1) Ann. Phys. [2] **22**, 510. — (2) Vgl. JB. f. 1882, 82 f. — (3) Ann. Phys. [2] **22**, 518.

qcm.), setzt man ferner $\mu = \mu_0 (1 + \beta . s)$, wo s die durch Druck erzeugte Compression ist, so hat man $\beta = \frac{\alpha}{z}$, wenn z die Zusammendrückbarkeit darstellt. Folgende Tabelle enthält die betreffenden Werthe mit annähernder Genauigkeit; in derselben ist $t_1$ = der kritischen, $\Theta$ = der der Versuchstemperatur entsprechenden reducirten Temperatur, welche man durch Division der absoluten Versuchstemperatur durch die absoluten kritischen Temperaturen erhält. Auch *Wasser* ist in die Tabelle aufgenommen. — Die Versuche wurden mit dem früher (1) beschriebenen, indeſs für den vorliegenden Fall etwas veränderten Apparat angestellt.

| | Kohlensäure $t = 25{,}1^0$ $t_1 = 30{,}9$ $\Theta = 0{,}98$ | Aether $t = 20^0$ $t_1 = 190$ $\Theta = 0{,}63$ | Benzol $t = 20^0$ $t_1 = 280{,}6$ $\Theta = 0{,}53$ | Wasser $t = 20^0$ |
|---|---|---|---|---|
| $\alpha . 10^6$ | 7470 | 730 | 930 | — 170 |
| $z . 10^6$ | 3040 | 173 | 91 | 45 |
| $\beta$ | 2,5 | 4,2 | 10,2 | — 3,8 |

Nach S. Pagliani und G. Vincentini (2) nimmt die *Compressibilität* des *Wassers* regelmäſsig mit dem Wachsen der Temperatur von 0 bis 63° ab; jenseits 63° wächst die Compressibilität des Wassers regelmäſsig wie bei anderen Flüssigkeiten. Der Compressibilitätscoëfficient ist bei 0° = $0{,}0_4503$, bei 50° = $0{,}0_4397$, bei 60° = $0{,}0_4389$, bei 70° = $0{,}0_4390$, bei 100° = $0{,}0_4410$. Zwischen 0 und 4° besteht kein Maximum der Compressibilität. — Aus Versuchen Derselben (3) über die Compressibilität der Gemische von *Wasser* und *Alkohol* geht hervor, daſs der Zusatz einer kleinen Menge des ersteren zum Alkohol den Compressibilitätscoëfficienten erniedrigt. Mischungen, die weniger als 38 Proc. von Alkohol enthalten, haben bei 20°,

(1) JB. f. 1882, 32 f. — (2) Ann. Phys. Beibl. 9, 794. — (3) Daselbst 9, 795.

solche, die weniger als 50 Proc. enthalten, bei 0$^0$ einen Compressibilitätscoëfficienten kleiner als Wasser. Dieser nimmt mit dem Alkoholgehalt bis 23 Proc. ab, bei 50 Proc. Gehalt fällt er fast mit dem des Wassers zusammen. — P. Grimaldi (1) fand es als wahrscheinlich, daſs die Compressibilität des *Aethers* sich gleichmäſsig für verschiedene Temperaturen bei Druckänderungen, selbst hohen Drucken, ändert.

W. Alexejew (2) hat Seine (3) Untersuchungen über *Lösungen* fortgesetzt. Er prüfte wesentlich wie früher das Verhalten von Anilin und Phenol gegen Wasser, wobei Er constatirte, daſs von Affinität zwischen diesen Körpern und Wasser nicht die Rede sein könne, zumal Er fand, daſs das sogenannte *Phenolhydrat* nicht existire. Dieſs zeigte auch das Verhalten des *Anilinphenolats* gegen Wasser, welche Verbindung ohne Wärmetönung entsteht, bei 29$^0$ schmilzt und bei 182,5$^0$ siedet. Die wässerige Lösung dieses Körpers ist sehr beständig, man kann sie unter fortwährender Erneuerung des Wassers kochen, ohne daſs Zersetzung eintritt; wonach zu schlieſsen wäre, daſs weder Phenol einerseits, noch Anilin andrerseits Verwandtschaft zum Wasser besitzen, da eine solche zwischen Phenol und Anilin durch das Lösungsmittel nicht zu überwinden war (denn diese Verbindung entsteht nach Obigem ohne Wärmetönung). Lösungen unterscheiden sich daher qualitativ von chemischen Verbindungen; jene entstehen ausschlieſslich unter dem Einfluſs der Adhäsionskraft. Es bilden sich mithin Lösungen von *Gasen* lediglich analog den Adsorptionen an festen Körpern (Kohle u. s. w.); die Menge des sich in der Flüssigkeit lösenden Gases hängt von der Wirkungssphäre ihrer einzelnen Moleküle ab. Wird durch Zunahme des Druckes die Anzahl der in der Wirkungssphäre befindlichen Gasmoleküle gröſser, so nimmt auch die in der Lösung befindliche Gasmenge entsprechend zu. Lösungen von *Flüssigkeiten* sind hiernach vollkommene Emulsionen; Flüssigkeiten von verschiedenem Cohäsionsvermögen

(1) Ann. Phys. Beibl. 9, 805. — (2) Ber. (Ausz.) 1884, 38; Bull. soc. chim. [2] 41, 320 (Corresp.). — (3) JB. f. 1883, 85.

können sich gegenseitig nicht lösen, d. h. sie adhäriren nicht aneinander. *Feste Körper* werden sich niemals in Wasser zu jedem Verhältnifs lösen können, da die Bewegungsgeschwindigkeit der Moleküle derselben sehr viel geringer als die einer Flüssigkeit ist, welche letztere sich mit einer anderen allerdings häufig in jedem Verhältnifs mischen kann. *Uebersättigte Lösungen* erklärt Er endlich in obigem Sinne als Mischungen geschmolzener Körper (also Lösungen) mit Flüssigkeiten. Sie sind nur für leicht schmelzbare Verbindungen möglich, welche unter Wasser leichter schmelzen als im reinen Zustande und die, einmal geschmolzen, selbst bei bedeutender Abkühlung noch flüssig bleiben.

Derselbe (1) untersuchte die gegenseitige *Löslichkeit* von *Flüssigkeiten;* Er fand vom oben entwickelten Standpunkt aus, dafs von zwei Flüssigkeiten, die sich gegenseitig lösen, die jedoch keine chemische Verbindung mit einander eingehen, die Löslichkeit derjenigen in der anderen die gröfsere ist, welche die gröfsere Cohäsion besitzt. Diefs wurde für Lösungen von *Benzol, Chloroform, Senföl* und *Aether* in Schwefel sowie umgekehrt festgestellt. Für Aether oder *Paraldehyd* gegen Wasser fand sich jedoch diese Regel nicht bestätigt, weil diese eine chemische Verbindung mit Wasser bilden; wird letztere jedoch zerstört (durch Temperaturerhöhung), so tritt die obige Regel ein, d. h. es löst sich nunmehr, umgekehrt als vorher, das Wasser mehr in Paraldehyd als dieser in Wasser auf.

Auf eine Abhandlung von L. Schischkoff (2) über die Bedeutung der *Lösungen* sei verwiesen.

In einer Fortsetzung Seiner (3) Arbeit über die Volumänderung beim Mischen von *Salzlösungen* hat W. W. J. Nicol (4) den dort (3) supponirten Fall b) näher beleuchtet, d. h. Salzlösungen untersucht, deren Bestandtheile untereinander in Umsetzung treten können. Auch zu diesem Zwecke verglich Er

(1) Bull. soc. chim. [2] **42**, 329. — (2) Ber. (Ausz.) 1884, 154. — (3) JB. f. 1883, 54 f. — (4) Phil. Mag. [5] **17**, 150.

die *Molekularvolumina* (1) der Lösungen $= \frac{xm + 1800}{\delta}$, in welchem Ausdruck x die Anzahl der Salzmoleküle m (in g), aufgelöst in 100 g Wasser = 1800 und $\delta$ das spec. Gewicht der Lösung bedeutet. Er fand im Allgemeinen, wie früher (2), dafs zwischen *Chlorkalium* und *salpeters. Natrium* in Lösung (aus der Contraction bei der Mischung erwiesen) eine Umsetzung zu Chlornatrium und salpeters. Kalium stattfand. Eine Umsetzung geschah ferner 1) vollständig mit Lösungen zu bestimmten Molekülen von *Chlorammonium* und *salpeters. Natrium* ($2\,NH_4Cl + 2\,NaNO_3$), von Chlorammonium mit *salpeters. Kalium* ($2\,NH_4Cl + 2\,KNO_3$), von *schwefels. Ammon* mit *chroms. Kalium* ($(NH_4)_2SO_4 + K_2CrO_4$) sowie von *salpeters. Ammon* mit *schwefels. Kalium* ($2\,NH_4NO_3 + K_2SO_4$); 2) unvollständig in conc. Lösungen wie oben von Chlorammonium mit salpeters. Natrium ($5\,NH_4Cl + 5\,NaNO_3$) sowie von Chlorammonium mit salpeters. Kalium ($5\,NH_4Cl + 5\,KNO_3$). Gleichfalls allgemein zeigte es sich, dafs beim Mischen von Salzlösungen diese das Bestreben haben, das kleinste Volum zu bilden, sich also möglichst zu contrahiren. Ist die Contraction die möglichst grofse, so bilden sich aus zwei gegebenen Salzen nur zwei neue; ist sie geringer (bei conc. Lösungen), so entstehen aus zweien jedoch vier neue im Sinne Berthollet's, also nach einer unvollständigen Zersetzung.

Derselbe (3) setzte Seine (4) Untersuchungen über die Theorie der *Salzlösungen* fort, indem Er sich mit der Sättigung derselben befafste. Diese präcisirte Er dahin, dafs eine *gesättigte Lösung* eine solche ist, in welcher die Summe der Anziehungen der in ihr vorhandenen Salzmoleküle für jedes einzelne Salzmolekül gleich ist der Summe der Anziehungen der Wassermoleküle für das einzelne Salzmolekül, unter Vernachlässigung der Anziehung der Wassermoleküle unter sich, als einer wahrscheinlich constanten Gröfse. Für *Chlornatrium*lösungen ($n\,NaCl + 100\,H_2O$) fand Er bei der Prüfung des *Molekularvolums* für

(1) JB. f. 1888, 56. — (2) JB. f. 1888, 54 f. — (3) Phil. Mag. [5] **17**, 537. — (4) JB. f. 1888, 89.

eine in der Concentration stetig anwachsenden Lösung (1), dafs dieses von $\Delta$ (dem Zuwachs) = 17,08 bis 23,61 wächst, wenn n = 0,5, 1, 2, 3 u. s. w. bis 10,99 (gesättigte Lösung) wird. Zieht man von dem Molekularvolum der Lösung dasjenige des Wassers (= 1800 für 100 $H_2O$) ab und dividirt den so erhaltenen Rest = r durch n, so steigt die Gröfse r/n ebenfalls von 17,08 an aufwärts, aber nur bis 21,16 (für die gesättigte Lösung). Da das Molekularvolum des festen Chlornatriums nach Schröder (2) gleich 27,1 ist, so würde man im Mittel haben : M. V von NaCl fest = 27,1; mittleres M. V von NaCl gesättigte Lösung = 21,2 und mittleres M. V von NaCl in 0,5 molekularer Lösung = 17,1. Es ist aber 27,1 minus 21,2 = 5,9 und 27,1 minus 17,1 = 10,0. Dividirt man 5,9 durch 10,0, so erhält man 0,59. Da nun 21,2 das mittlere Volum eines Moleküls in einer gesättigten Lösung ist, d. h. wenn die Anziehung der gleichartigen Moleküle gleich derjenigen der ungleichartigen ist, ferner 27,1 die Zahl für den Zustand repräsentirt, in welchem nur gleichartige, 17,1, wenn nur ungleichartige Moleküle (Wasser und Salz) agiren, so läfst sich sagen : *Sättigung* einer *Lösung* findet statt (bei einer Lösung von Chlornatrium), wenn die Differenz zwischem dem Volum eines Moleküls NaCl im gelösten und dem im ungelösten Zustande das 0,59 fache erreicht hat von derjenigen zwischen dem Volum im festen Zustande und demjenigen, in welchem die Moleküle gänzlich frei von gegenseitiger Anziehung sind. Ein ähnlicher, um 0,6 schwankender Factor wurde für *Chlorkalium* (0,631) sowie für *salpeters. Kalium* (0,682) gefunden, während der Factor für *Natriumnitrat* (0,361) etwa die Hälfte der obigen Zahl ausmachte. Dafs die Löslichkeit überhaupt mit dem Molekularvolum im Zusammenhang steht, beweist 1) die Thatsache, dafs ein vermindertes Molekularvolum ohne Aenderung der Zusammensetzung auch bei verminderter Löslichkeit beobachtet wird (3) und dafs diefs 2) ebenso der Fall ist, wenn eine Aenderung in der Zusammen-

(1) JB. f. 1883, 90. — (2) Siehe dessen Bestimmung des spec. Gewichts von NaCl = 2,161; JB. f. 1879, 32. — (3) Vgl. JB. f. 1883, 58.

setzung eintritt (z. B. schwefels. Natrium bei 33°, wenn es in ein wasserärmeres Salz übergeht). — Ferner wurden von Ihm Lösungen von zwei Salzpaaren zur Beobachtung zugezogen und zwar von *Chlorkalium* und *Chlornatrium* sowie *salpeters. Kalium* und *salpeters. Natrium.* Bei 20° wurden für die gesättigten Lösungen derselben in sorgfältiger Weise folgende Daten gefunden ($\delta$ = spec. Gewicht, M. V = Molekularvolum, n = Anzahl der Gramm-Moleküle in 1800 g Wasser, r/n in obigem Sinne = dem mittleren Molekularvolum eines jeden Salzmoleküls in gesättigter Lösung):

| t° | Salz | $\delta$ | M. V. | n | $\frac{r}{n}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 20° | NaCl | 1,20191 | 2032,76 | 10,99 | 21,2 |
| „ | KCl | 1,17777 | 2058,79 | 8,377 | 30,9 |
| „ | $NaNO_3$ | 1,38608 | 2430,15 | 18,45 | 34,2 |
| „ | $KNO_3$ | 1,16500 | 2032,96 | 5,68 | 41,4 |

Wurden die Salze in folgender Weise gemischt: KCl + NaCl, NaCl + $NaNO_3$, $KNO_3$ + KCl, $KNO_3$ + $NaNO_3$, so ergaben sich folgende Daten (R = dem Verhältnifs der Salze, A = dem mittleren Molekularvolum in gesättigter Lösung des Salzes allein, B = der Anzahl der Salzmoleküle, die in der gesättigten Lösung beider Salze vorhanden waren):

| Salze | K | Verbundene Mol. | A | B | A × B | A × B + 1800 | Mol. Vol. | Differenz |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| KCl<br>NaCl | 1<br>1,66 | 4,795 | 30,9<br>21,2 | 4,795<br>7,96 | 148,2<br>168,8 | 2117,0 | 2120,8 | + 3,8 |
| NaCl<br>$NaNO_3$ | 1<br>1,444 | 7,64 | 21,2<br>34,2 | 7,64<br>11,03 | 161,2<br>377,2 | 2338,5 | 2339,1 | + 0,6 |
| $KNO_3$<br>KCl | 1<br>2,36 | 3,42 | 41,4<br>30,9 | 3,42<br>8,07 | 141,6<br>249,4 | 2191,0 | 2200,9 | + 9,9 |
| $KNO_3$<br>$NaNO_3$ | 1<br>2,45 | 7,87 | 41,4<br>34,2 | 7,87<br>19,29 | 325,8<br>659,7 | 2785,5 | 2830,6 | + 45,1 |

Vergleicht man die unter B gestellten Zahlen in der zweiten Tabelle mit denen unter n gestellten der ersteren und berücksichtigt, dafs jene Zahlen (unter B) je für 50 Vol. $H_2O$ (je zwei

zusammen für 100 $H_2O$) gelten, so bemerkt man, dafs die Löslichkeit beim Mischen der Salze für jedes derselben gestiegen ist. In der That ist im Gemisch 1) diejenige des Chlornatriums von 10,99 zu 2 . 7,96 = 15,92 NaCl, des Chlorkaliums von 8,38 zu 9,59 KCl; im Gemisch 2) die des Chlornatriums von 10,99 zu 15,28 NaCl, des salpeters. Natriums von 18,45 auf 22,06 $NaNO_3$; im Gemisch 3) die des salpeters. Kaliums von 5,63 auf 6,84 $KNO_3$, des Chlorkaliums von 8,38 auf 16,14 KCl; im Gemisch 4) endlich die des salpeters. Kaliums von 5,63 auf 15,74 $KNO_3$, des salpeters. Natriums von 18,45 auf 38,58 $NaNO_3$ gestiegen. Man bemerkt ferner aus der zweiten Tabelle, dafs das berechnete Molekularvolum (A × B + 1800) mit dem wirklichen in den ersteren drei Salzreihen leidlich, jedoch ganz und gar nicht für das Gemisch des Kalium- und Natriumnitrats stimmt. Diefs erklärte Er dadurch, dafs salpeters. Kalium dimorph ist und zwar in einer seiner Formen (Rhomboëder) isomorph mit dem salpeters. Natrium und dafs das letztere in gemischten Lösungen jene Form und somit eine veränderte Löslichkeit hervorbringe. Allgemein zeigen die obigen Untersuchungen, dafs die Löslichkeit zweier gemischten Salze für jedes derselben gröfser ist, als wenn sie ungemischt gelöst werden, dafs aber dennoch jedes Salz unabhängig vom anderen sich löst. Wenn demnach durch sogenannte mechanische Mittel das eine Salz die Löslichkeit des anderen vermehrt, so geschieht diefs nicht wegen der gegenseitigen Anziehung der Salze, da diese (Tabelle II) sich nicht umsetzen. Wenn auf Kosten des weniger löslichen Salzes die Löslichkeit des löslicheren wächst, so kann man annehmen, dafs in diesem Falle wirklich die Anziehung des letzteren zu Wasser die gröfsere ist. Diefs ist z. B. bei Chlorcalcium der Fall. — Der Arbeit ist noch eine Tabelle über die Löslichkeit der Chloride der Alkalien, der Erdalkalien, ihrer Nitrate sowie des salpeters. Blei's beigegeben.

H. de Vries (1) bestimmte für eine Reihe von *Salz-* und *Lösungen* anderer Körper die von Ihm so benannten „isotonischen"

(1) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **3**, 20 (Ausz.).

Coëfficienten. Unter isotonischer Concentration versteht Er nämlich diejenige (möglichst schwache) einer Lösung, welche nicht die geringste Spur von *Plasmolyse* (Contraction des lebenden Protoplasma's) zu erzeugen, in Folge dessen keine *Affinität* auszuüben vermag, nämlich gegen das Wasser der Zellen. Ist eine Lösung zur Contraction des Protoplasma's nicht mehr fähig, so hält offenbar in dieser die Anziehung des Salzes zum Wasser sich das Gleichgewicht, da sie aus dem umgebenden Protoplasma Wasser nicht mehr anzuziehen vermag. Die isotonischen Coëfficienten drücken also die relative Gröfse der Anziehung aus, welche von einem Molekül eines gelösten Körpers auf das umgebende Wasser ausgeübt wird. Die Bestimmung dieser Gröfse geschah durch das Mikroskop, welches die geringste Verminderung des Volums von Protoplasma in Folge der Unbeweglichkeit der Zellwand kundgiebt. Folgendes waren die Resultate :

*Isotonische Coëfficienten:*

| 1. Gruppe. | |
|---|---|
| Rohrzucker | 1,9 |
| Invertzucker | 1,9 |
| Aepfelsäure | 2,0 |
| Weinsäure | 2,0 |
| Citronensäure | 2,0 |

| 2. Gruppe. | |
|---|---|
| Salpeters. Kalium | 3,0 |
| Salpeters. Natrium | 3,0 |
| Chlorkalium | 3,0 |
| Chlornatrium | 3,05 |
| Chlorammonium | 3,0 |
| Essigs. Kalium | 3,0 |
| Saures citronens. Kalium (zweifach) | 3,05 |

| 3. Gruppe. | |
|---|---|
| Oxals. Kalium | 3,9 |
| Schwefels. Kalium | 3,9 |
| Phosphors. Kalium | 4,0 |
| Weins. Kalium | 4,0 |
| Aepfels. Kalium | 4,1 |
| Saures citronens. Kalium (einfach-) | 4,1 |

| 4. Gruppe. | |
|---|---|
| Neutrales citronens. Kalium | 5,0 |

| 5. Gruppe. | |
|---|---|
| Aepfels. Magnesium | 1,9 |
| Schwefels. Magnesium | 2,0 |

| 6. Gruppe. | |
|---|---|
| Neutrales citronens. Magnesium | 3,9 |
| Chlormagnesium | 4,3 |
| Chlorcalcium | 4,3 |

Hiernach lassen sich im Allgemeinen verschiedene Classen von Salzlösungen nach dem in ihnen vorhandenem Metalloxyd unter-

scheiden, sodann aber läfst sich auch der Unterschied eines sauren von einem neutralen Salz ersehen. Aufserdem können folgende empirische Gesetze formulirt werden: 1) die isotonischen Coëfficienten haben für die Glieder einer gleichen chemischen Gruppe fast den gleichen Werth; 2) die isotonischen Coëfficienten verschiedener Gruppen verhalten sich ungefähr wie 2 : 3 : 4 : 5.

D. Mendelejeff (1) constatirte bei einer Reihe von *Salzen* (der *Alkalien*, des *Magnesiums*, der *Erdalkalien* sowie mehrerer schweren Metalle, sämmtlich in Form der Chloride sowie auch der Bromide), dafs je gröfser das *Molekulargewicht* der betreffenden Substanzen, je gröfser die *Dichte* ihrer Lösung sei. Folgendes sind die betreffenden Daten:

I. *Chloride.*

| Salze + 100 $H_2O$ | sp. G. bei 15 bis 20° | M | Salze + 100 $H_2O$ | sp. G. bei 15 bis 20° | M |
|---|---|---|---|---|---|
| HCl | 1,010 | 36,5 | $ZnCl_2$ | 1,068 | 136 |
| LiCl | 1,014 | 42,5 | $SrCl_2$ | 1,074 | 158 |
| NaCl | 1,023 | 58,5 | $CdCl_2$ | 1,083 | 183 |
| KCl | 1,025 | 74,5 | $BaCl_2$ | 1,098 | 208 |
| $MgCl_2$ | 1,043 | 95 | $SnCl_4$ | 1,106 | 259 |
| $CuCl_2$ | 1,049 | 111 | $HgCl_2$ | 1,128 | 271 |
| $MnCl_2$ | 1,061 | 126 | $Fe_2Cl_6$ | 1,134 | 325 |

II. *Bromide.*

| Salze + 100 $H_2O$ | sp. G. bei 15 bis 20° | M | Salze + 100 $H_2O$ | sp. G. bei 15 bis 20° | M |
|---|---|---|---|---|---|
| HBr | 1,030 | 81 | $CaBr_2$ | 1,088 | 200 |
| LiBr | 1,032 | 87 | $ZnBr_2$ | 1,106 | 225 |
| NaBr | 1,043 | 103 | $SrBr_2$ | 1,115 | 247 |
| KBr | 1,047 | 119 | $CdBr_2$ | 1,120 | 272 |
| $MgBr_2$ | 1,081 | 184 | $BaBr_2$ | 1,133 | 297 |

C. Bender (2) hat Seine (3) Studien über *Salzlösungen* fortgesetzt. Er untersuchte nunmehr sogenannte „correspon-

(1) Ber. (Ausz.) 1884, 155. — (2) Ann. Phys. [2] 22, 179. — (3) JB. f. 1883, 60 ff.

dirende" Lösungen, d. h. solche untereinander chemisch inactive Salzlösungen, welche die Eigenschaft haben, dafs ihre physikalischen Constanten in die Mischungen gleicher oder verschiedener Volumina der Lösungen untereinander ohne Veränderung ihres Werthes eintreten. Die physikalischen Constanten dieser Mischungen bilden also das arithmetische Mittel aus den betreffenden Constanten der einzelnen Lösungen. Die das arithmetische Mittel darstellende Constante k läfst sich demgemäfs darstellen durch : $k = \frac{a_1 k_1 + a_2 k_2}{a_1 + a_2}$; in welcher Formel $k_1$ und $k_2$ die gleichartigen Constanten der Einzellösungen, $a_1$ und $a_2$ ihre, der Mischung unterworfenen Volummengen bedeuten. Wie früher (1) wurde auch in diesen Untersuchungen die Anzahl der in der Raumeinheit der Salzlösungen bei gegebener Temperatur vorhandenen (Gramm-) Moleküle Salz als Mafsstab zur Vergleichung genommen; verglichen wurden wesentlich Lösungen von *Chlorkalium* und *Chlornatrium* und zwar enthielten dieselben genau 0,5; 1; 1,5 u. s. w. (Gramm-) Moleküle im Liter. Zunächst ergab sich die schon bekannte Thatsache, dafs der *Ausdehnungscoëfficient* der Mischung verschieden concentrirter Lösungen desselben Salzes gröfser ist als derjenige, welcher aus den einzelnen Salzlösungen als arithmetisches Mittel berechnet werden kann; beim Mischen solcher Lösungen tritt Contraction ein. Für die gemischten Lösungen der obigen zwei verschiedenen Salze fand sich, dafs *Contraction* und Ausdehnungscoëfficient zwischen berechnetem und gefundenem Werthe in dem Mafse zunehmen, in welchem die Concentration der Lösungen verschiedener wird; der berechnete Werth des Ausdehnungscoëfficienten und der *Dichte* ist bei Anwendung des Verhältnisses von vier (Gramm-) Molekülen Chlornatrium und x (= 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5) Grammmolekülen Chlorkalium durchweg kleiner als der gefundene. Für Dichte und Ausdehnungscoëfficient correspondirten die Lösungen : von Chlornatrium für $\mu$ (Molekülzahl in g) = n mit Chlorkalium für $\mu$ = n sowie mit $^1/_2$ *Chlorbaryum* für $\mu$ = n;

(1) JB. f. 1883, 60 ff.

ferner mit grofser Wahrscheinlichkeit : $NaCl_{\mu = n}$ mit *Chlorammonium* für $\mu = {}^5/_4$ n sowie *Chlorlithium* für $\mu = {}^6/_4$ n. Bezüglich des elektrischen *Leitungsvermögens* fand Er, dafs für correspondirende Lösungen von Chlornatrium und Chlorkalium die Molekülzahl sein müsse : $NaCl_{\mu = 4}$ und $KCl_{\mu = 3}$. Allgemein scheint also aus Seinen Versuchen hervorzugehen, dafs *correspondirende Lösungen* solche sind, deren *Molekülzahl* in einem einfachen Verhältnifs zu einander stehen.

F. M. Raoult (1) hat in einer Fortsetzung über die *molekulare Temperaturerniedrigung* des *Erstarrungspunktes* von Substanzen (2) diejenige der *Salzlösungen* von *Alkalien* untersucht und zwar derart, dafs wie früher M. A die molekulare Temperaturerniedrigung bedeutet und A diejenige absolute Temperaturerniedrigung, welche 1 g der Substanz, gelöst in 100 g Wasser, erfährt. Es ergab sich, dafs hiernach dieselben in fünf Gruppen getheilt werden konnten, je nach der Basicität der mit ihnen verbundenen Säuren : 1) Haloïdsalze, Sulfhydrate, primäre Phosphate und Arseniate; 2) Sulfate, Selenate, Chromate, secundäre Phosphate; 3) tertiäre Phosphate, neutrales citronens. Alkali; 4) Pyrophosphate, Ferrocyanverbindungen; 5) endlich Ferricyanate, Kobalticyanverbindungen; sämmtlich in wässeriger Lösung). Die erstere Gruppe zeigt eine molekulare Temperaturerniedrigung von $\pm$ 32, die zweite von $\pm$ 40, die dritte von $\pm$ 48, die vierte von $\pm$ 46, die fünfte von $\pm$ 48. — Auch für die folgenden *Doppelsalze* der Alkalien kann man die bezeichneten fünf Gruppen unterscheiden : I) $K_2SO_4 . MgSO_4$, $K_2SO_4 . ZnSO_4$, $K_2SO_4 . FeSO_4$, $K_2SO_4 . CuSO_4$ ($\pm$ 58); II) $KAl(SO_4)_2$, $KFe(SO_4)_2$, $KCr(SO_4)_2$ ($\pm$ 42); III) $2 KCl . MgCl$, $2 KCl . CuCl_2$ ($\pm$ 116); IV) $2 NH_4Cl . HgCl_2$, $2 NaCl . PtCl_4$, $KJ . HgJ_2$ ($\pm$ 90); V) $2 KCN . Hg(CN)_2$, $KCN . AgCN$ (82 resp. 66), je nach der molekularen Temperaturerniedrigung. Ferner zeigte es sich hier, dafs zwar in den meisten Fällen die letztere für ein Molekül Doppelsalz annähernd gleich war der dieses constituirenden Moleküle; dafs aber auch hiervon Ausnahmen

(1) Compt. rend. **98**, 509; **99**, 914. — (2) JB. f. 1883, 83.

existirten und zwar namentlich bei den zwei letzteren Gruppen. Man würde hieraus entnehmen können, dafs je nachdem die Erniedrigung des Erstarrungspunktes eines Doppelsalzes gleich ist oder niedriger als die der Summe der einzelnen Bestandtheile, dasselbe sich vollständig oder unvollständig in letztere zerlegt habe. *Cyansilber-Kalium*, welches für die Summe der einzelnen Constituenten die obige, für das Gesammtmolekül jedoch die Zahl 31,1, also weniger als die Hälfte von 66 zeigte, ist hiernach als ein durchaus beständiges Salz anzusehen.

Derselbe (1) hat gleichfalls den Erstarrungspunkt wässeriger *Lösungen* der *Salze* zweiatomiger *Metalle* zum Gegenstand Seiner Beobachtungen gemacht, aus welchem Er folgende Schlüsse zog : 1) Alle neutralen, aus einbasischen Säuren mit Oxyden der *Erdalkalien* sowie *Erden* entstehenden Salze bringen eine molekulare Erniedrigung des Erstarrungspunktes hervor, die zwischen 41 und 48 liegt, im Mittel also 45; alle neutralen Salze dagegen, welche aus zweibasischen Säuren mittelst der gleichen Oxyde entstehen, zeigen im Mittel eine Erniedrigung von 20. Zwischen diesen und den oben für die Alkalisalze erhaltenen Resultate existirt 2) eine einfache Beziehung, nach welcher die Erniedrigung des Erstarrungspunktes einen gröfseren Werth erhält bei Ersetzung (natürlich unter den bisher angenommenen oben erwähnten Umständen) von 1 At. des zweiatomigen Erdalkali- oder Erdmetalls durch 2 At. eines Alkalis, welcher Werth den früheren um ± 20 übersteigt. Hiernach lassen sich also aus den für Alkalisalze berechneten Gröfsen diejenigen für alkalische Erden resp. der Erden berechnen. Endlich 3) ergiebt es sich somit, dafs bei der Wechselzersetzung (ohne Bildung eines Präcipitats) von neutralen Salzen der Alkalien mit denen der alkalischen Erden oder Erden fast keine oder keine Aenderung in dem Erstarrungspunkte der Mischung statthat. — Später berechnete Er (2) auch aus den Daten für die Chloride und Sulfate von *Eisen*, *Chrom*, *Aluminium* sowie die Nitrate von Aluminium und Chrom, sowie endlich aus den-

(1) Compt. rend. **98**, 1047. — (2) Daselbst **99**, 324.

jenigen für die früher (S. 119) untersuchten Salze der Alkalien, ferner denen der Erdalkalien und Erden die partiellen Erniedrigungen des Erstarrungspunktes von *Säureradicalen* und basischen Radicalen *(Metallen)*. Er fand derart für Cl, Br, OH, $NO_3$ die Zahl 20, für die zweiatomigen $SO_4$, $CrO_4$ 11, für H, K, Na, $NH_4$ 15, für Ba, Mg sowie $Al_2$ 8. Die mit Hülfe dieser Daten berechneten stimmten mit den beobachteten Werthen für die Hydrate, Chloride, Sulfate und Nitrate der Alkalien, von Baryum, Magnesium, Aluminium und Zinn ziemlich gut überein, so dafs daraus zu folgern wäre : Die molekulare Erniedrigung des Erstarrens von Salzen der einbasischen und zweibasischen Säuren ist augenscheinlich gleich der Summe der partiellen Erniedrigungen ihrer elektropositiven und elektronegativen Radicale. Die hier zu Grunde liegende allgemeine Gesetzmäfsigkeit scheint aber nicht auf die in Wasser gelösten Salze, sondern auf diese selbst resp. ihre Constituenten anzuwenden zu sein.

D e r s e l b e (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die molekulare Temperaturerniedrigung des *Erstarrungspunktes* von *Lösungsmitteln* ausführlich mitgetheilt. Zu entnehmen ist daraus nur sein „allgemeines Gesetz der Erstarrung von Lösungsmitteln" sowie die einzelnen Zahlen für die früher untersuchten Körper. Jenes lautet : Wenn man 1 Mol. einer Substanz in 100 Mol. irgend einer Flüssigkeit auflöst, erhält man stets einen niederen Werth bei der Bestimmung des Erstarrungspunktes dieser Flüssigkeit, welcher um 0,63° schwankt oder dieser Zahl gleich ist. Infolge dessen ist die Erniedrigung des Erstarrungspunktes einer Flüssigkeit gleich dem Producte, welches man durch Multiplication von 63 mit dem Verhältnifs erhält, das zwischen der Zahl der aufgelösten und der lösenden Moleküle existirt. Die hiervon existirenden (zahlreichen! *F.*) Ausnahmen glaubt Er auf die Condensation der Moleküle zurückführen zu können. Die Zahlen für die Lösungsmittel sind :

(1) Ann. chim. phys. [6] [illegible], 66 bis 98. — (2) JB. f. 1882, 71; f. 1883, 83.

| | Molekulargewicht des Lösungsmittels | Mol. Temperatur-erniedrig.; bezogen auf 1 Mol. in 100 g | Quotient der molekularen Temperatur-erniedrigung d. Molekulargew. oder Erniedrigung bezogen auf 1 Mol. zu 100 Mol. |
|---|---|---|---|
| Wasser . . . | 18 | 47 | 2,61° |
| Ameisensäure . | 46 | 29 | 0,63° |
| Essigsäure . . | 60 | 39 | 0,65° |
| Benzol . . . | 78 | 50 | 0,64° |
| Nitrobenzol . . | 123 | 73 | 0,59° |
| Aethylenbromür | 188 | 119 | 0,63° |

Wasser würde hiernach unbedingt eine Ausnahme machen. — Derselbe (1) hat auch die entsprechenden Daten über die Erstarrungspunkte der *Säuren* und *Basen* ausführlicher (2) mitgetheilt. Er folgerte daraus, dafs die Säuren : *schweflige Säure*, *Jodsäure*, *phosphorige Säure*, *arsenige Säure* und *Arsensäure* fast völlig aus ihren Salzen durch Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure verdrängt werden. Erstere Säuren gehören zur 2., der sogenannten anormalen Gruppe mit der niederen molekularen Temperaturerniedrigung (± 20) gegenüber der anderen (± 40) und kann die ganze Serie derselben, wie es scheint, allgemein aus ihren Salzen durch die Repräsentanten der normalen Gruppe (± 40 molekulare Temperaturerniedrigung) verdrängt werden. Analog werden die Basen der anormalen Reihe gleichfalls mit der molekularen Temperaturerniedrigung der Erstarrung (± 20) durch die anderen (± 40) verdrängt. Diese sind wesentlich die *Alkalien*, jene, wie schon erwähnt, die organischen Basen. — Endlich beschrieb Er (3) Seine *Methode* für obige Untersuchungen ausführlich. Sie besteht darin, dafs man etwa 120 ccm Flüssigkeit, die zum Gerinnen zu bringen und die fortwährend umzurühren ist, in eine Röhre bringt und sie sehr langsam bis auf 1/4 Grad unterhalb ihres Erstarrungspunktes abkühlt. Ueberschmelzung kann man mit Hülfe eines

(1) Ann. chim. phys. [6] 8, 99 bis 114; Daselbst 115 bis 124. — (2) Vgl. JB. f. 1883, 83. — (3) Ann. chim. phys. [6] 8, 93.

Stückchens Eis verhindern. Das eingesenkte Thermometer steigt dann wieder sehr rapide bis zu einem Punkte, bei welchem es mehrere Minuten verweilt; dieser ist der „Erstarrungspunkt". Die auf die gleiche Weise bestimmte Differenz mit dem Lösungsmittel allein giebt die Erniedrigung des Erstarrungspunktes an. — Er erörterte hiermit zugleich verschiedene Fehlerquellen, welche durch mangelhaftes Ablesen am Thermometer, mangelhaftes Eintauchen des letzteren sowie Aenderung der Flüssigkeit während des Versuchs entstehen können. Um diese zu vermeiden, ist es nöthig, verdünnte Lösungen anzuwenden, fortwährend, wie schon gesagt, umzurühren und langsam abzukühlen, das Thermometer in die Mitte der Masse zu bringen sowie endlich völlig gleichmäfsig zu operiren.

F. Guthrie (1) verbreitete sich über *Mischungen* von *Flüssigkeiten*, welche Er allgemein in zwei Classen theilt. Die eine umfafst solche, welche unter *Wärme*entbindung entstehen und dabei ihr *Volum* vermindern; die andere diejenigen, welche umgekehrt unter Wärmebindung entstehen und zugleich ihr Volum vergröfsern. Zur ersteren Classe gehört eine Mischung von *Aether* und Wasser, welche zudem die Eigenschaft besitzt, dafs sie beim Erhitzen sich trübt, zu gleicher Zeit Wärme bindet und das Volum vergröfsert. Das gleiche Verhalten zeigen Mischungen von *Diäthyl-* sowie *Triäthylamin* mit Wasser, während umgekehrt nach dem Typus der zweiten Classe sich eine Mischung von *Alkohol* mit *Schwefelkohlenstoff* verhält, die sich bekanntlich in allen Verhältnissen, aber unter den oben bezeichneten Erscheinungen mischen. Beim Abkühlen auf — 17° trennen sich jedoch die beiden Substanzen, also auch nach umgekehrter Art wie die oben besprochenen Lösungen. Beide Arten derselben kommen übrigens nach Ihm auf chemischem Wege zu Stande, als *Molekülverbindungen*. In ihrer wahren Zusammensetzung bestimmte Er dieselben entweder mit Hülfe der Temperaturänderung bis zu einem Maximum, oder der Aenderung des Volums. Auf die Art fand sich die Existenz

(1) Chem. News 50, 283.

einer Molekülverbindung : $C_4H_{10}O \cdot 2CS_2$, von *Aether* mit *Schwefelkohlenstoff* sowie von diesem mit *Chloroform* : $CHCl_3 \cdot CS_2$. Auch die *Dampftensionen* der wirklichen Mischungen zeigen sie als Molekülverbindungen. Im Gegensatz zu Gemischen, welche (wie Jodäthyl + Bromäthyl) hierfür eine Curve als gerade Linie geben, bilden die Curven der Dampftensionen für eigentliche Mischungen solche, in denen sprungweise Aenderungen eintreten. — Sehr ausführlich mit Zeichnungen, Angaben der betreffenden Apparate sowie der einzelnen Daten sind obige Untersuchungen später in einem anderen Journal (1) erschienen.

W. W. J. Nicol (2) brachte einen Artikel über *Pseudo-* und wirkliche *Lösungen;* erstere, welche dadurch sich kund geben, daſs die betreffenden Körper statt in wirklicher Lösung, in feiner Suspension sich befinden, können nach Ihm auf die Weise entstehen, daſs die Cohäsion statt durch Wasser (was nicht angeht) durch feine Zerreibung aufgehoben wird. Auf die Art gelingt es selbst, das unlösliche *Baryumsulfat* in Pseudolösung zu erhalten. So meint Er auch, da eine Lösung in Wasser nichts anderes als eine Aufhebung der Cohäsion der betreffenden Körperbestandtheile sei, daſs wenn man diese letztere so weit (durch mechanische Mittel) treiben könne, daſs ein Körper in seine Moleküle zerlegt werde, daſs dann eine jede Verbindung in Wasser löslich gemacht werden könne. Denn daſs die Anziehung der derart in Lösung gebrachten Moleküle unter sich nicht überwiegend wäre, um sie zu einem Präcipitat wieder zu vereinen, beweist die langsame Ausfällung manches Körpers aus seiner Auflösung.

Derselbe (3) gab die Kochpunkte einiger *Salzlösungen* (4) bei verschiedenen Drucken an. Der dazu dienende *Apparat* bestand im Wesentlichen aus einem mit einem Condensator und einer Barometerröhre verbundenen Röhrchen, durch deren Stopfen auſserdem ein Thermometer ging. Zur Ausführung der

(1) Phil. Mag. [5] **18**, 495. — (2) Chem. News **50**, 124. — (3) Phil. Mag. [5] **18**, 364. — (4) Siehe auch JB. f. 1883, 89.

Operation bringt man das betreffende Salz mit etwas Zinn und soviel Wasser, daſs dieses das Salz nicht völlig aufzulösen vermag, im Röhrchen zusammen. Allgemein ergab sich dabei, daſs der Kochpunkt des Wassers sich in dem Maſse erhöhte, in welchem die Löslichkeit des Salzes zunahm und umgekehrt sich verminderte, wenn die letztere abnahm. Was die Beziehung der Löslichkeit zum *Dampfdruck* des Salzes betraf, so sind in folgender Tabelle die Werthe von $(1 - P'/P) \times 10000$ bei verschiedenen Temperaturen gegeben, in welchen $P'$ den Druck des Wasserdampfes einer Salzlösung und $P$ den Dampfdruck des Wassers bei der gleichen Temperatur bezeichnet; ferner sind die Löslichkeiten bei denselben Temperaturen gegeben mit den Werthen von $\frac{1 - P'/P}{n} \times 10000$ zusammen, in welchem letzteren Ausdruck n die Anzahl Salzmoleküle bedeutet gegenüber 100 Mol. Wasser:

$(1 - P'/P) \times 10000$:

| Salz | $NaNO_3$ | $KNO_3$ | $Na_2CO_3$ | $K_2CO_3$ | $MnSO_4$ | $FeSO_4$ | $KNO_3$ | $FeSO_4$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 65° | 3667 | — | 1778 | — | 1094 | 1178 | 1869 | 944 |
| 75° | 3879 | 2402 | 1744 | 5872 | 1139 | 1039 | 2028 | 890 |
| 85° | 4142 | 2775 | 1609 | 6106 | 898 | 945 | 2142 | 899 |
| 95° | 4329 | 3302 | 1549 | 6214 | 692 | 735 | 2149 | 735 |

Löslichkeit (nach Mulder. 1864):

| Salz | $NaNO_3$ | $KNO_3$ | $Na_2CO_3$ | $K_2CO_3$ | $MnSO_4$ | $FeSO_4$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 65° | 135,3 (27,1) | — (22,08) | 118,3 (15,69) | — (—) | 74,1 (14,76) | 76,3 (15,43) |
| 75° | 129,9 (29,86) | 87,1 (27,59) | 111,1 (15,69) | 164,5 (35,68) | 77,2 (14,76) | 68,6 (15,16) |
| 85° | 126,2 (32,82) | 82,5 (33,65) | 108,3 (15,59) | 162,8 (37,51) | 61,0 (14,71) | 66,7 (14,16) |
| 95° | 119,6 (36,21) | 82,1 (40,24) | 100,0 (15,49) | 158,0 (39,33) | 49,8 (13,89) | 60,9 (12,08) |

Die in Klammer beigesetzten Zahlen sind diejenigen für $\frac{1 - P'/P}{n} \times 10000$.

Aus obigen Tabellen ist zu ersehen, daſs zwar allgemein die Werthe von $(1 - P'/P)$ in gesättigter Lösung wachsen, daſs aber *Natriumcarbonat* und *Eisensulfat* davon eine Ausnahme machen. — Ferner ergaben die Versuche mit Lösungen von constanter Stärke, daſs bei Erhöhung der Temperatur die *Affinität* der Salzmoleküle zu einander in dem Grade vermindert

wurde, in welchem diejenige derselben für Wasser erhöht wurde. Diefs ist indefs nicht der Fall mit *constant gesättigten Lösungen*, weil in diesem Falle sich die Anziehungen von Salz zu Salz sowie Salz zu Wasser das Gleichgewicht halten.

J. L. Andreae (1) bestimmte die *Löslichkeit* einiger *Alkalisalze* in Wasser bei verschiedenen Temperaturen. Um eine völlig gesättigte Lösung zu erhalten, bediente Er sich 1) eines *Apparats*, wesentlich bestehend aus einem Wasserbade von Messing, innerhalb dessen eine mit Stöpsel verschlossene Flasche (in welchem das betreffende Salz mit Wasser sich befindet) mit Hülfe eines runden, durch das Bad hindurchgehenden Messingstabes, worauf sie befestigt ist, gebracht werden kann. Mittelst dieser Vorrichtung fällt beim Operiren das Salz innerhalb einer Secunde zweimal durch das Lösungswasser; hat man auf die Weise 1 bis 1$^1/_2$ Stunden hindurch Salz und Wasser miteinander geschüttelt, so läfst man innerhalb des Wasserbades auf einem Stative, welches gestattet, dafs der Hals der Flasche, aber nichts weiter, aus dem Bade hervorragt (also bei constanter Temperatur), völlig absetzen und hebert sodann mit Hülfe von zwei in einem Stöpsel befestigten Glasröhren, von denen die eine zum Anblasen dient, die völlig klare Flüssigkeit daraus in ein gewogenes Kölbchen mit langem Halse ab. Um den Gehalt der hierin befindlichen Lösung sodann festzustellen, wird das Kölbchen in ein Wasserbad von circa 95$^0$ gebracht, von letzterer das Wasser durch einen kräftigen Luftstrom entfernt (20 bis 30 g Wasser verdampfen in zwei Stunden) und endlich das Gefäfs auf dem Luftbade völlig ausgetrocknet, gleichfalls unter Hindurchleiten eines Luftstroms. — Statt sogleich die Temperatur, bei welcher die Löslichkeit festgestellt werden soll, zu wählen, kann man 2) auch zunächst Salz und Wasser bei höherer Temperatur schütteln, mufs aber später bei ersterer noch 1 bis 1$^1/_2$ Stunden den Apparat functioniren lassen. — Nach einer dritten Methode bestimmte Er 3) die Temperatur, bei welcher eine bestimmte Menge Salz in einer bestimmten

(1) J. pr. Chem. [2] **29**, 456.

Menge Wasser gelöst wird, derart, dafs Er an eine zu einer (mit Millimetereintheilung versehenen) Capillare verjüngten Glasröhre ein sackartiges gläsernes Gebilde schmolz (1), in die Erweiterung der Röhre, die mit einer Scheibe verschlossen wurde, die bestimmte Menge Salz brachte, die im Apparat selbst gewogen wurde, sodann mit einer ebenfalls dort gewogenen Menge Wasser in das Reservoir hinunter spülte (so dafs dieses und noch ein kleiner Theil der Capillare davon erfüllt war) und nun das Ganze an Stelle des oben erwähnten Messingstabes in das Wasserbad brachte resp. dort rotiren liefs. Die Sättigung der Salzlösung läfst sich an der Capillare selbst ablesen. Es vergröfsert sich nämlich das Volum der Mischung so lange noch aufzulösendes Salz vorhanden ist kaum, sobald aber dieses die gesättigte Lösung gebildet, resp. in einem nächsten Momente nach diesem Zeitpunkt, nimmt auf einmal das Volum der nunmehr überhitzten Lösung rasch zu. Durch sorgfältige Beobachtung läfst sich also das Mittel zwischen dem ersten und zweiten Stadium leicht festsetzen, bei welchem die zugleich abgelesene Temperatur diejenige der Sättigung vorstellt. Für *Chlornatrium* fand sich auf die Weise, dafs seine Löslichkeit von 0 bis 4° constant gleich 35,630, bei 100 gleich 35,7, bei 80° gleich 38,03 ist. Allgemein stellt sie sich dar durch die Formel $s = 35,63 + 0,007889\,(t - 4) + 0,0003113\,(t - 4)^2$, in welcher s die Löslichkeit, t die Temperatur bedeutet. Für *Chlorkalium* beobachtete Er s bei 4° = 29,33, bei 60° = 45,5; sodafs $s = 29,33 + 0,3206\,(t - 4) - 0,000577\,(t - 4)^2$ wird; für *Kaliumsulfat* s bei 4,3° = 8,16, bei 18,4° = 10,8, bei 69,9° = 19,7; sodafs $s = 9,219 + 0,19404\,(t - 10) - 0,0003083\,(t - 10)^2$ wird; für Kaliumnitrat endlich s bei 4° = 16,00, bei 16,3° = 27,2, bei 68,3° = 132,1; s wurde bei diesem Salz in zwei Gleichungen gebracht, nämlich bei Anwendung der Methode 1) fand Er $\log s = 1,20412 + 0,019877\,(t - 4) - 0,0000882\,(t - 4)^2$ und bei der Methode 2): $\log s = 1,20385 + 0,019896\,(t - 4) - 0,0000883\,(t - 4)^2$.

(1) Im Original durch Zeichnung erläutert.

A. Étard (1) untersuchte die Löslichkeit der *Chloride*, *Bromide* und *Jodide* der *Erdalkalien* und einiger schweren *Metalle*, nämlich : $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, $NiCl_2$, $CoCl_2$, $MnCl_2$, $FeCl_2$, $CuCl_2$, $ZnCl_2$, $CdCl_2$; $MgBr_2$, $CaBr_2$, $SrBr_2$, $BaBr_2$, $NiBr_2$, $CoBr_2$, $MnBr_2$, $FeBr_2$, $ZnBr_2$, $CdBr_2$; $CaJ_2$, $SrJ_2$, $BaJ_2$, $NiJ_2$, $CoJ_2$, $FeJ_2$, $MnJ_2$, $ZnJ_2$, $CdJ_2$, und zwar entgegengesetzt den gebräuchlichen Untersuchungen derart, dafs dieselbe von der Temperatur des Erstarrungspunktes dieser Lösungen bis 100° und selbst darüber hinaus bis 180° geprüft wurde, so dafs manchmal ein Temperaturintervall von — 25 bis + 180° zur Untersuchung kam. Auf die Art fand Er für sämmtliche obige Salze, dafs ihre *Löslichkeit* der *Temperatur* durchaus proportional war; die betreffenden Curven stellen sich also dar durch eine oder mehrere gerade Linien, je nachdem bei der plötzlichen Veränderung des Wassergehalts der Salze auch die Löslichkeit sich an einer oder mehreren Stellen plötzlich ändert. — Zur Verallgemeinerung dieser Daten hat Derselbe (2) später eine Reihe von solchen früherer Autoren für die angegebenen Temperaturgrenzen in der Löslichkeit von Salzen umgerechnet, wobei Er das obige Resultat bestätigt fand. Zu gleicher Zeit constatirte Er, dafs in den meisten Fällen die sogenannten Löslichkeitscurven einfache ansteigende gerade Linien bildeten, ohne irgend welche Winkel (KCl, NaCl, $BaCl_2$, $ZnSO_4$, $MgSO_4$), andererseits aber auch einfache Curven ohne gerade resp. asymptotische Verlängerung (Alaun, Quecksilberchlorid, Baryumnitrat). Letzterer Fall scheint indefs auf unvollkommene Untersuchung zurückzuführen zu sein, sodafs im Allgemeinen die Löslichkeit durch die Formel $s = a + bt$ ausgedrückt werden kann und nur an einzelnen Stellen der Temperatur eine sprungweise Aenderung eintritt. Für *Chlornatrium* fand Er auf die Weise $s = 26{,}4 + 0{,}0248\ t$, wenn 26,4 die Menge Salz ist, welche in 100 Thln. Wasser von 0° gelöst werden kann, jedoch nur bis zu dem unter 0° liegenden Punkte, bei welchem sich das *Hydrat* $NaCl . 2 H_2O$ bildet. Dasselbe verliert sein Kry-

(1) Compt. rend. 98, 993. — (2) Daselbst 98, 1276.

stallwasser oberhalb — 10° und zeigte sich dementsprechend, daſs bei dieser Temperatur die Löslichkeitsgerade sich sprungweise änderte. Für *Bromnatrium* sowie die folgenden Halogensalze fand Er (1) folgende Ausdrücke für s. NaBr : s = 40 + 0,1746 t bei — 20 bis + 40°, sowie s = 52,3 + 0,0125 t bei 50 bis 150°. Bei 50° verliert das Salz $NaBr . 2 H_2O$ sein Krystallwasser. *Jodnatrium* : s = 61,3 + 0,1712 t zwischen 0 und 80°, sowie s = 75 + 0,0258 t zwischen 80 und 160°. *Chlorkalium* : s = 20,5 + 0,1445 t zwischen — 9 und + 110°. *Bromkalium* : s = 34,5 + 0,2420 t zwischen 0 und 40° sowie s = 41,5 + 0,1378 t von 30 bis 120°. *Jodkalium* : s = 55,8 + 0,122 t zwischen 0 und 165°. *Chlorcalcium* ($CaCl_2 . 6 H_2O$) von — 18 bis + 6° : s = 32 + 0,2148 t sowie s = 54,5 + 0,0755 t zwischen 50 und 170°. — Bei obigen Versuchen benutzte Er zum Abkühlen das Chlormethyl, welches eine Temperaturerniedrigung von — 20° hervorbringt; zum Erhitzen bediente Er sich einer Röhre, die indeſs nicht am Ende, sondern in der Mitte ausgezogen und dort sodann im Winkel von 45° gebogen war.

Gegenüber Ditte (2), welcher die Zersetzung der *Salze durch Wasser* (in neutrales und basisches Salz) als Dissociationsvorgang auffaſst, wonach also je nach der Concentration resp. Verdünnung der Lösung das Salz unvollständig oder vollständig zersetzt wird, hat H. le Chatellier (3) durch genaueres Studium diese Zerlegung von einer anderen Seite erklärt. Er studirte die auch schon von Jenem in Betracht gezogene Zerlegung des neutralen *Quecksilbersulfats* durch Wasser in Schwefelsäure und das basische Salz $3 HgO . SO_3$; wobei Er fand, daſs sie nicht im Sinne von Ditte verlaufe, welcher annahm, daſs eine um so gröſsere Menge des basischen Salzes sich wieder löse, je mehr Schwefelsäure abgeschieden werde. Somit würde die („mechanische") Löslichkeit des letzteren Salzes in sehr weiten Grenzen mit der Anwesenheit der freien Säure schwanken

(1) Compt. rend. 98, 1432. — (2) JB. f. 1875, 189. — (3) Compt. rend. 98, 675.

können. Da diefs aber à priori wenig wahrscheinlich, vielmehr anzunehmen ist, dafs die Löslichkeit des dreibasischen Quecksilbersulfats stets die gleiche bleibe, hingegen das einbasische Sulfat als solches sich mit zunehmender Menge freier Schwefelsäure mehr und mehr löse : prüfte Er, um diefs zu erweisen, thermochemisch die Wirkung der Säure auf das dreibasische wie das neutrale Salz; wobei Er fand, dafs jenes hierbei in der That Wärmeentband, sich also mit der Schwefelsäure vereinigte, während das letztere bei der Behandlung mit dieser im Gegentheil Wärme absorbirte. Diefs beweist mithin, dafs man von einer Lösung des dreibasischen Sulfats in der Säure im eigentlichen Sinne nicht sprechen kann; allgemein läfst sich ferner aus den Versuchen schliefsen, dafs die Menge der Säure, welche nöthig ist, die Zersetzung eines Salzes zu verhindern, anfangs mit der Menge des aufgelösten Salzes wächst, aber nicht bis ins Unbestimmte, sondern bis zu einer festen Grenze. Im Uebrigen ist, im Gegensatz zu Ditte (oben), die Zerlegung eines neutralen Salzes in ein basisches und freie Säure niemals eine vollständige.

Derselbe (H. le Chatellier) (1) studirte gleichfalls die Zersetzung von *Doppelsalzen* durch Wasser und zwar zunächst die Kupfersalze : *Kupferchlorür-Chlorkalium* $Cu_2Cl_2 . 2 KCl$ und *Kupferchlorür-Chlorwasserstoff* $Cu_2Cl_2 . 2 HCl$. Diese wurden dargestellt aus Kupferchlorid, metallischem Kupfer und Chlorkalium resp. Chlorwasserstoffsäure im verschlossenen Rohr bei 17°, bei welchem Procefs man die Körper bis zur Entfärbung der Masse mit einander in Berührung läfst. In conc. Lösungen blieben diese Verbindungen durchaus farblos, während sie in verdünnten eine grünliche oder violette Färbung in Folge von Zersetzungen erhielten.

Gegenüber Naumann (2) sowie auch Kraut (3), welche für Kupfervitriol resp. Gyps beim Entwässern eine constante Spannung des *Wasserdampfs* nicht constatiren konnten, fand

(1) Compt. rend. **98**, 813. — (2) JB. f. 1874, 105. — (3) Daselbst 108.

W. Müller-Erzbach (1) bei anderer Versuchsanordnung für mehrere wasserhaltige *Salze* das Gegentheil. Statt nämlich das Wasser der letzteren durch Erhitzen auszutreiben und die Dissociationsspannung durch Quecksilberdruck zu messen, bediente Er sich der conc. Schwefelsäure als wasserentziehendes Mittel und maſs die Spannung auf Grund der bereits von Dalton aufgestellten Gesetzmäſsigkeit, wonach die Menge des aus einer Glasröhre von bestimmter Länge sowie unveränderlichem Querschnitt verdunstenden Wassers der Differenz der durch die Temperatur der Flüssigkeit bedingten und der Spannung des schon vorhandenen Dampfes proportional ist, sowie auſserdem dem Gesammtdruck umgekehrt proportional. Für geringe Spannungen und gewöhnliche Lufttemperatur erwies sich diese Regel völlig zutreffend. Als wasserentziehendes Mittel benutzte Er Schwefelsäure und constatirte Er demgemäſs zunächst, daſs, obwohl an diese in der Zeiteinheit von wasserhaltigen Salzen nicht so groſse Mengen Wasser abgegeben werden, als wenn man dieses allein neben die Säure bringt, dennoch in beiden Fällen die Wasseraufnahme resp. -abnahme eine regelmäſsige ist. Die Versuchsordnung war im Uebrigen derart, daſs zwei gleich lange, an einer Seite zugeschmolzene Glasröhren, die den gleichen Querschnitt besaſsen, und von denen die eine etwas reines Wasser, die andere das zu untersuchende Salz enthielt, über Schwefelsäure unter einer Glasglocke 24 Stunden hindurch oder noch etwas länger hingestellt wurden. Aus dem Verhältnisse der Gewichtsabnahme konnte Er dann die relativen sowie daraus nach den bekannten Zahlen für reines Wasser die absoluten Dampfspannungen berechnen. Hierbei zeigte es sich zunächst, daſs trotz der Regelmäſsigkeit der Wasserentziehung diese selbst in quantitativer Weise bei verschiedenen Salzen durchaus verschieden war sowie auch verschieden für das gleiche Salz in Bezug auf das verschieden fest gebundene Wasser. Untersucht wurden die Salze : *kohlens.*, *schwefels.*, *phosphors.* und *bors. Natrium*, *schwefels. Magnesium*, *schwefels. Zink* und

(1) Ann. Phys. [2] **22**, 607.

*schwefels. Kupfer;* aus der Untersuchung ergaben sich folgende, namentlich auch in Rücksicht auf die *Verwandtschaft* des Krystallwassers zum Salze bemerkenswerthe Resultate : 1) (was schon oben mitgetheilt) lassen sich durch das Verdunsten wasserhaltiger Salze in völlig trockener Luft constante *Dissociationsspannungen* erhalten; 2) für phosphors. Natrium sind Verbindungen zu unterscheiden mit zwei, sieben und zwölf Mol. Wasser; 3) beim schwefels. Natrium ist sämmtliches Krystallwasser gleichmäfsig gebunden; 4) beim kohlens. Natrium ist eine Verbindung mit 1 Mol. von einer mit 10 Mol. Wasser zu unterscheiden; 5) beim bors. Natrium besteht eine Verbindung mit 5 Mol., eine andere mit 10 Mol. Wasser; 6) nach den Dampfspannungen, welche den bis jetzt bekannten Contractionen (1) bei der Bildung der wasserhaltigen Salze entsprechen, besitzt die chemische *Verwandtschaft* Grade, denen die Anziehungskraft der entwässerten Salze zum freien Wasserdampf analog ist. Endlich ist 7) zu bemerken, dafs auch die letzten Moleküle Krystallwasser von phosphors. sowie kohlens. Natrium, allerdings nach längerer Zeit, durch Verdampfen bei gewöhnlicher Temperatur vollständig an die zum Austrocknen der Luft benutzte Schwefelsäure abgegeben werden.

Gegenüber Grimaux (2), welcher fand, dafs die *Salze* allgemein wasserentziehend wirken, sodafs die die Coagulation der *Colloïdsubstanzen* herbeiführen, fand D. Tommasi (3), dafs bei einigen *Hydraten* im Gegentheil die Anwesenheit von Salzen die vollkommene Dehydratisirung derselben verhindere. Diefs constatirte Er beispielsweise für *Kupferoxyhydrat*, welches Er mit einer Reihe von Alkalisalzen und selbst Chlorcalcium bis 100⁰ sogar erhitzte. In allen Fällen blieb das Hydrat deutlich blau.

Tchijevsky erhielt, wie Lubawin (4) mittheilte, folgende Resultate für die Verflüchtigung der *Carbonate* von

(1) JB. f. 1879, 21; f. 1880, 14; f. 1881, 21; f. 1882, 7; f. 1883, 27. — (2) Dieser JB., weiter unten (Dialyse). — (3) Compt. rend. 99, 37. — (4) Bull. soc. chim. [2] 41, 387 (Corresp.)

*Lithium, Natrium, Kalium* und *Rubidium* mit Wasserdämpfen, welche auf die Art bewirkt wurde, dafs ungefähr 500 ccm der betreffenden Lösung, deren Concentration vorläufig bestimmt war, innerhalb einer Retorte bei einer Temperatur zur Verdampfung kamen, die unterhalb des Kochpunktes derselben lag. Es ergab sich 1) dafs die Fortführung der Salze durch Wasserdampf manchmal ziemlich beträchtlich war; 2) dafs dieselbe anfangs mit der vermehrten Concentration der Lösung zunahm bis zu einem Maximum, nach welcher sie abnahm bis zu 0 für ein fast trockenes Salz; 3) dafs die Verflüchtigung wuchs mit der Vergröfserung des Molekulargewichts des betreffenden Salzes, sodafs dieselbe für das Lithiumcarbonat am kleinsten war.

F. Guthrie (1) hat Seine Untersuchungen über *Kryohydrate* (2) weiter fortgesetzt und untersuchte Er zu dem Zwecke zunächst *Ammoniak* neben organischen Aminen. Für jenes fand Er, dafs eine gesättigte (33,3 procentige) Lösung von Ammoniak selbst nicht bei —80° krystallisirte, mithin ein wahres Kryohydrat desselben sich nicht erhalten liefs. Das Kryohydrat von *Aethylamin* bildet sich aus der 20,64 procentigen Lösung bei —13,9°, während sogenannte *Subkryohydrate* aus 25- bis resp. 50 procentigen Lösungen bei —8 bis resp. —16,4° entstehen. *Diäthylamin* besitzt in 22,5 procentiger Lösung ein bei 11° entstehendes Kryohydrat; das reine Subkryohydrat ist aus 35 procentiger Lösung bei 8° zu erhalten. Für folgende Körper waren die Daten : *Triäthylamin*, Kryohydrat in 19,1-procentiger Lösung bei —3,8°; Subkryohydrate in 20- bis resp. 80 procentiger Lösung bei —3,5 bis resp. —20,6°; *Anilin*, Kryohydrat bei —7° (in gesättigter Lösung?); *Anilinchlorhydrat*, Kryohydrat in 31,86 procentiger Lösung bei —10,7°; *Anilinnitrat*, Kryohydrat in 10,61 procentiger Lösung bei —2,2°; *Anilinsulfat*, Kryohydrat in 4,83 procentiger Lösung bei —0,9°; *Anilinoxalat*, Kryohydrat in 0,14 procentiger Lösung bei —0,4°. *Anilinsalicylat*, welches Er durch Mischen einer alkoholischen Lösung

(1) Phil. Mag. [5] 10, 22, 105. — (2) JB. f. 1874, 41; f. 1875, 66 f., 189; f. 1877, 76; f. 1878, 55, 56.

von Anilin mit der Säure erhielt, wurde gleichfalls im obigen Sinne geprüft. Es schmilzt im Uebrigen gegen 150°, löst sich leicht in Aether sowie Alkohol und kann ohne Zersetzung nicht destillirt werden. Bei 0,06° bildet es ein Kryohydrat in 0,24-procentiger Lösung. Analog dem Salicylat wurde auch *Anilin-Pyrogallol* bereitet mittelst sehr geringem Ueberschufs von Anilin; es kann aus sehr wenig heifsem Benzol umkrystallisirt werden, schmitzt sodann bei 126 bis 128°, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Dieser Körper giebt ein Kryohydrat in 23,98 procentiger Lösung bei —4,6°. — Endlich prüfte Er noch eine sogenannte Salzlegirung von *Blei-* und *Kaliumnitrat* (1) sowie *Salpeter* in ihrem Verhalten gegen Wasser resp. für die Bildung des Kryohydrats. Jene Verbindung wurde aus 46,86 Thln. Bleinitrat und 53,14 Thln. Kaliumnitrat dargestellt; sie schmolz bei 207°. Enthielt sie nur ein wenig Wasser (0,18 Proc.), so schmolz sie schon bei 203 bis 204° und enthielt sie 1,76 Proc. des letzteren, so wurde der Schmelzpunkt erheblich (auf 197°) erniedrigt. Dieses Phänomen zeigte an, dafs nicht die mit geringen Mengen Wasser versetzten Körper beim Erhitzen sich in jenem lösen, sondern, dafs umgekehrt das Wasser sich in ihnen löst. Die *Schmelzung* an sich könnte demnach als Lösung aufgefafst werden (Lösung des Salzes in seiner geschmolzenen Masse). Aehnliche Resultate gab der *Salpeter*, von dem überdiefs die Bildung des Kryohydrats festgestellt wurde: in 11,2 procentiger Lösung bei — 3°. Für diesen Körper constatirte Er aufserdem die Kochpunkte seiner Lösungen, wonach eine 20 procentige bei 101,5°, eine 75 procentige bei 114,2° siedet.

Derselbe (2) fafste ferner unter den Begriff „*Eutexia*“ (von εὖ τήκειν) die Eigenschaften von *Metallen* und *Salzen* auf, miteinander (d. h. Metall mit Metall, Salz mit Salz resp. mit Wasser d. h. geschmolzenem Eis) „Legirungen“ mit niederem *Schmelzpunkt* zu geben. Zu den „eutectischen“ Körpern gehören

(1) Dieser JB., S. 136. — (2) Phil. Mag. [5] **17**, 462.

beispielsweise die *Kryohydrate* (1); allgemein sind es aber solche, resp. Gemische, deren Constituenten in einem derartigen Verhältnifs zusammengebracht sind, dafs gegenüber den letzteren das Gemisch ein Minimum der Schmelztemperatur zeigt. Folgende eutectische Metall*legirungen* des *Wismuths* (Schmelzpunkt 263°) wurden von Ihm beschrieben: 1) 92,85 Proc. Bi + 7,15 Proc. *Zink* mit dem Schmelzpunkt 248°; 2) 46,1 Proc. Bi + 53,9 Proc. *Zinn* mit dem Schmelzpunkt 133°; 3) 55,58 Proc. Bi + 44,42 Proc. *Blei* mit dem Schmelzpunkt 122,7°; 4) endlich 59,19 Proc. Bi + 40,81 Proc. *Cadmium* mit dem Schmelzpunkt 144°. Aus diesen Zahlen geht hervor, dafs eutectische Mischungen von Metallen mit deren Atomgewicht in keinem näheren Zusammenhang stehen. Es ergab sich indefs, dafs wenn die obigen eutectischen Legirungen miteinander gemischt wurden, wiederum eutectische Doppellegirungen entstanden, sodafs Er infolge dessen unterscheiden konnte zwischen einer di-, tri- und tetraeutectischen Legirung. Eine solche von obigen Metallen hatte die Zusammensetzung: Bi: 47,38 Proc., Pb: 19,36 Proc., Cd: 13,29 Proc. und Sn: 19,97 Proc., sie bildete im Uebrigen eine stahlgraue Masse, die sehr polirfähig ist. — Von den Salzen fand Er wesentlich den *Salpeter* bildungsfähig für eutectische Mischungen. Durch Schmelzen mit neutralem *chroms. Kalium* erhielt Er daraus auf folgende Weise eine bei 295° schmelzende Verbindung. Man verflüssigt zunächst die Substanzen in einem Porcellantiegel und läfst aus der gluthflüssigen Masse durch langsame Kühlung bis auf 295° das überschüssige Chromat auskrystallisiren, wonach bei dieser Temperatur, welche einige Zeit constant bleibt, der neue Körper erscheint, den man durch Umgiefsen in einen neuen Tiegel von dem Chromat scheidet. Durch mehrmalige Wiederholung der letzteren Operation gewinnt man ihn rein. Er besteht aus 96,24 Proc. Salpeter und 3,76 Proc. Kaliumchromat. In ganz analoger Weise bereitet man die eutectische, bei 251° schmelzende Verbindung von Salpeter und *Calciumnitrat*, die

(1) JB. f. 1874, 41; f. 1875, 66 f., 189; f. 1877, 76; f. 1878, 55, 56; dieser JB., S. 133.

im Uebrigen aus 25,36 Proc. des letzteren und 74,64 Proc. des ersteren besteht. Ein analoger, aus *Strontiumnitrat* mit Salpeter entstehender Körper schmilzt bei 285° und enthält 25,81 Proc. des Strontiumsalzes. Das entsprechende eutectische Salz mit *Baryumnitrat* endlich ergab einen Gehalt von 29,53 Proc. an diesem; es schmolz bei 278,5°. Auch *Bleinitrat* (zu 46,86 Proc.) und *Kaliumsulfat* (zu 2,36 Proc.) gaben entsprechende Doppelsalze mit Salpeter; ersteres schmolz bei 207°, letzteres bei 300°. *Natriumnitrat* (Schmelzpunkt 305°) gab mit folgenden Salzen eutectische Verbindungen : mit 67,1 Proc. *Kaliumnitrat* eine bei 215°, mit 42,84 Proc. *Bleinitrat* eine bei 268° schmelzende. Eine trieutectische „Legirung", die den Schmelzpunkt 186° zeigte, wurde ferner erhalten aus 38,02 Proc. Kalium-, 18,64 Proc. Natrium- und 43,34 Proc. Bleinitrat. In Bezug auf das *spec. Gewicht* der eutectischen Verbindungen ist zu bemerken, dafs dasselbe allgemein niedriger zu sein scheint, als wie es nach dem Procentgehalt der entsprechenden Verbindungen berechnet wird; wenigstens ergab die oben beschriebene Verbindung von Bleinitrat mit *Kaliumnitrat* das spec. Gewicht 2,1328 statt des (aus den Componenten) berechneten 2,149. — Im Anschlufs an obige Untersuchungen hat Er auch noch einige geologische Studien über die Bildung der *Gesteine* auf glutflüssigem Wege gemacht, worauf indefs an dieser Stelle nur hingewiesen werden kann.

J. J. Hood (1) studirte die sogenannte *Interdiffusion* (freie *Diffusion* ohne poröse Scheidewände) von *Gasen* (2) in Luft oder Wasserstoff bei Gegenwart eines Absorptionsmittels mit Hülfe eines besonderen *Apparats*. Letzterer war derart eingerichtet, dafs in ein Absorptionsgefäfs von etwa 200 mm Höhe und 28,6 mm innerem Durchmesser resp. 136 ccm Inhalt die Gase von verschiedenen Seiten eintraten. Luft resp. Wasserstoff wurden in erheblichem Ueberschufs gegenüber dem zu prüfenden Gase angewendet. Als Absorptionsmittel diente eine

(1) Phil. Mag. [5] **17**, 352. — (2) Graham, JB. f. 1863, 22; Loschmidt, JB. f. 1870, 58.

starke Kalilauge (3,54 g KOH zu 10 ccm gelöst), welche fähig war, das 105 fache von dem wirklich absorbirten Gase aufzunehmen. Um das Gasvolum constant zu erhalten resp. zur Messung des im Apparat vorhandenen Druckes war dieser mit einem Manometer in Verbindung gesetzt; zur Evacuirung wurde endlich noch eine Quecksilberpumpe eingeschaltet. Nach der ganzen Versuchsanordnung geschah also die Messung der Interdiffusion durch die Gröfse der Absorption des absorbirbaren Gases. Nach Hurter (1), welcher fand (für Chlor und Kohlensäure gegen Kalk), dafs die Absorption eines Gases proportional seinem Druck sei, hätte diefs auch im vorliegenden Falle zutreffen müssen, falls die Diffusion nicht in Betracht käme. Die erhaltenen Resultate zeigten aber im Gegentheil, dafs bei gleichen Drucken eine verschiedene Absorption statthatte, resp. dafs wenn n, n', n'' die verschiedenen Manometerstände anzeigten, der Ausdruck $\frac{n'' - n'}{n' - n}$ bei der gleichen Temperatur zu verschiedenen Zeiten nicht constant blieb. Allgemein erfolgte anfangs eine rasche, später eine langsamere Absorption; sie erfolgte um so rascher, je weniger die Menge des indifferenten Gases (Wasserstoff oder Luft) betrug. Bestimmte Gesetzmäfsigkeiten wurden indefs nicht festgestellt. Die zur Absorption kommenden Gase waren *Kohlensäure*, *Schwefelwasserstoff*, *Chlor* und *schweflige Säure*.

Aus einer Abhandlung von G. Hansemann (2) über die *Diffusion* von *Gasen* durch eine poröse Wand, in welcher unter Anderem ein zu diesem Zweck sorgfältig construirtes *Diffusiometer* beschrieben wird, ist das Resultat zu entnehmen, dafs durch Seine Versuche die Theorie von Stefan (3) nicht bestätigt wird. Diese geht von der Voraussetzung aus, dafs die freie Diffusion zweier Gase in den sehr kleinen Räumen des porösen Körpers in der gleichen Art wie in grofsen Räumen vor sich gehe, was indefs nach den von Hansemann erhal-

(1) In der JB. f. 1877, 1128 f. angeführten Abhandlung. — (2) Ann. Phys. [2] **21**, 545 bis 562. — (3) JB. f. 1871, 51.

tenen Resultaten nicht der Fall zu sein scheint. Die Widerstände, welche zwei Gase im Innern des porösen Körpers bei ihrer Durchdringung einander entgegensetzen, sind sehr viel gröfser, als wie die Theorie von Stefan voraussetzt.

A. Winkelmann (1) stellte Untersuchungen an über die *Diffusion* von *Gasen* und *Dämpfen*. Der hierzu dienende *Apparat* bestand aus einem Glasrohr, an welches am unteren Ende ein enges Rohr angeschmolzen war, in das ein unten geschlossenes, mit Millimetertheilung versehenes Röhrchen eingeführt wurde, welches die zu verdampfende Flüssigkeit enthielt. Oben war das grofse Rohr mit einem Kork versehen, durch welchen zwei Gasleitungsröhren gingen, von denen das eine (Zuleitungsrohr) bis auf die Ansatzstelle des engen Rohres ragte, sodafs das hierin eingesetzte Röhrchen sich etwas darüber hinaus erhob, während das andere eben durch die Durchbohrung des Korkes ging. Durch das Zuleitungsrohr wird das Gas eingeführt, in welchem die Verdampfung der Flüssigkeit (auf dem Wasserbade) vor sich gehen soll, durch das andere Gasleitungsrohr dasselbe ausgeführt. Zur ersten Versuchsreihe liefs Er *Wasserdampf* a) in *Wasserstoff*, b) in *Kohlensäure*, c) in *Luft* diffundiren. Setzt man die in der Zeiteinheit verdampfte Flüssigkeitsmenge $a_{1,2}$ (die der Dampfmenge gleich ist, welche in der Zeiteinheit durch jeden Querschnitt des mit dem Gase gefüllten Röhrchens diffundirt) gleich dem Diffusionscoëfficienten $D_{1,2}$ multiplicirt mit einer Function von P (dem Barometerstand) und p (dem Maximaldruck des Dampfes), so dafs also $a_{1,2} = D_{1,2}\, f\,(P, p)$ wird; so erhält man, wenn Alles bis auf das Gas, durch welches die Diffusion stattfindet, ungeändert bleibt, für die durch ein anderes Gas durchtretende Dampfmenge den Ausdruck : $a_{1,3} = D_{1,3}\, f\,(P, p)$. Hiernach müfsten folgende Quotienten einander gleich sein : $D_{1,2}/D_{1,3} = a_{1,2}/a_{1,3}$. Es zeigte sich indefs, wie schon aus früheren Versuchen von Waitz (2) sowie v. Obermayer (3) hervorgeht, dafs der

(1) Ann. Phys. [2] 22, 1. — (2) JB. f. 1882, 81 f. — (3) Daselbst 82 f. und JB. f. 1883, 102 f.

*Diffusionscoëfficient* keine constante Gröſse war, sonderm mit wachsendem h (Höhe der verdampften Flüssigkeit) abnahm, und zwar unabhängig von der Natur des Gases und der Menge der in der Zeiteinheit verdampfenden Flüssigkeit, sowie auch von der Temperatur bei welcher die Verdampfung stattfand. Bezeichnet man mit $N_1$ die Anzahl der in der Raumeinheit vorhandenen Theilchen des einen, mit $N_2$ die des zweiten Gases u. s. w. ($N = N_1 + N_2$) und bezieht sich ferner $N_1$ auf Wasserdampf, $N_2$ auf Wasserstoff, so ergeben sich auf Grund einer von O. E. Meyer (1) zunächst gegebenen, von Winkelmann weiter entwickelten Berechnung, die hier nicht mitgetheilt werden kann, für den Quotienten $N_1/N_2$ zwei Werthe und mithin auch zwei Werthe des Diffusionscoëfficienten $D_{1,2}$. Dieselben waren : $N_1/N_2 = \frac{44,8}{685,2}$ resp. $D_{1,2} = 0,131$ und $N_1/N_2 = \frac{288}{442}$ resp. $D'_{1,2} = 0,482$. Bezieht sich endlich $N_2$ auf Kohlensäure, so ergiebt sich : $D_{1,2} = 0,165$ und $D'_{1,2} = 0,128$. In folgender Tabelle sind nun diese Werthe, zu welchen noch die für Wasserdampf-Luft hinzukamen, mit den beobachteten, auf $0^0$ reducirten, verglichen :

| | für $N_1/N_2 = \frac{288}{442}$ | | für $N_1/N_2 = \frac{44,8}{685,2}$ | |
|---|---|---|---|---|
| | beob. | ber. | beob. | ber. |
| Wasserdampf-Wasserstoff . . | 0,536 | 0,482 | 0,693 | 0,131 |
| Wasserdampf-Kohlensäure . | 0,113 | 0,128 | 0,182 | 0,165 |
| Wasserdampf-Luft . . . . | 0,167 | 0,159 | 0,204 | 0,184 |

Hiernach nimmt der Coëfficient für Wasserdampf-Wasserstoff mit wachsendem Werthe von $N_1/N_2$ ab, während die berechneten Werthe das umgekehrte Verhalten zeigen. Die Coëfficienten für Wasserdampf-Kohlensäure und Wasserdampf-Luft nehmen gleichfalls mit wachsendem $N_1/N_2$ ab, aber die berech-

(1) Kinetische Theorie der Gase S. 173. — 1877.

neten Werthe verhalten sich ebenso. — Ferner wurden Diffusionsversuche mit *Aether* sowie *Alkohol* angestellt, jedesmal wie oben gegen Wasserstoff, Kohlensäure und Luft; bei ersterem fand Er für die beiden Verhältnisse $N_1/N_2$ die Brüche $\frac{215,6}{509,4}$ und $\frac{146}{579,5}$, sowie folgende Werthe der Diffusionscoëfficienten :

| | für $N_1/N_2 = \frac{215,6}{509,4}$ | für $N_1/N_2 = \frac{146}{579,5}$ |
|---|---|---|
| Aether-Wasserstoff . . . . | 0,296 | 0,297 |
| Aether-Kohlensäure . . . . | 0,0552 | 0,0553 |
| Aether-Luft . . . . . . | 0,0776 | 0,0775 |

Hiernach ist also im Gegensatz zu obigen Versuchen mit Wasserdampf der Diffusionscoëfficient bei Aether von den Werthen $N_1/N_2$ fast unabhängig; dagegen wurde für die Diffusion von Alkoholdampf in die obigen Gase wieder eine Abhängigkeit constatirt. Es ergab sich nämlich $N_1/N_2 = \frac{238}{490,6}$ und $\frac{68,6}{664,1}$ und wurden folgende Diffusionscoëfficienten gefunden :

| | für $N_1/N_2 = \frac{238}{490,6}$ | für $N_1/N_2 = \frac{68,6}{664,1}$ |
|---|---|---|
| Alkohol-Wasserstoff . . . . | 0,327 | 0,382 |
| Alkohol-Kohlensäure . . . | 0,0643 | 0,0687 |
| Alkohol-Luft . . . . . . | 0,0923 | 0,1046 |

Allgemein ergiebt sich also aus Obigem, wie schon angeführt, die Inconstanz des Diffusionscoëfficienten, und zwar zeigt sich diefs, wie hinzugefügt werden kann, mit Aenderung des h. Die Stärke der Aenderung des Diffusionscoëfficienten ist aber abhängig von der Natur der Flüssigkeit, so dafs sie für Aether sehr schwach, für Wasser ziemlich stark sich erweist. Auch die Natur der Gase beeinflufst den Coëfficienten, wie namentlich die Versuche mit Alkohol und Aether erweisen; allgemein

nimmt er zu mit wachsendem h und es scheint diese Zunahme in dem Drucke des Dampfes an der Oberfläche der Flüssigkeit begründet zu sein, da dieser Druck mit wachsendem h bis zu seinem Maximalwerth zunimmt. Je gröfser h ist, um so langsamer erfolgt unter gleichen Umständen die Verdampfung. Berechnete Er dem zufolge die Diffusionsconstanten mit Wasserdampf und Alkohol für höhere Drucke von h, so zeigten sie leidliche Uebereinstimmung in den verschiedenen Werthen von $N_1/N_2$. — Die Abhängigkeit des Diffusionscoëfficienten vom h hat Er in einer späteren Abhandlung (1) noch eingehender erörtert, in welcher Er den Diffusionscoëfficienten (k) darstellte durch die Formel $k = a - b.c^h$, in welcher a, b und c aus den Versuchen zu bestimmende Constanten sind und $c < 1$ ist. Hierin wird $k = a$ für $h = \infty$. Berechnete Er hiernach den Coëfficienten, so fand Er genügende Uebereinstimmung mit der Beobachtung.

Derselbe (2) hat die *Diffusionscoëfficienten* einer Reihe von homologen *Estern* gegen Luft, Wasserstoff und Kohlensäure nach den oben beschriebenen Versuchsanordnungen und zwar meistens bei zwei verschiedenen Temperaturen, aber gleichen Drucken (± 730 mm) bestimmt. Die Ester waren die folgenden, bei welchen die Diffusionsconstanten (K) für die bezeichneten Temperaturen gegeben sind. Die Zahlen a) sind die für Luft, b) für Wasserstoff und c) für Kohlensäure : *Ameisensäure-Aethyläther* [46,2°; a) 0,1108; b) 0,4383; c) 0,0751]; *Ameisensäure-Propyläther* [46,1°; a) 0,1010; b) 0,3946; c) 0,0688]; *Essigsäure-Methyläther* [46,2°; a) 0,1126; b) 0,4531; c) 0,0760]; *Essigsäure-Aethyläther* [46,1°; a) 0,0970; b) 0,3729; c) 0,0666]; *Essigsäure-Isobutyläther* [66,7°; a) 0,0857; b) 0,3446, c) 0,0615]; *Propionsäure-Methyläther* [66,8°; a) 0,1146; b) 0,4564; c) 0,0820]; *Propionsäure-Aethyläther* [66,8°; a) 0,0998; b) 0,3811; c) 0,0690]; *Propionsäure-Propyläther* [96,5°; a) 0,1010; b) 0,3864; c) 0,0721]; *Propionsäure-Isobutyläther* [97,9°; a) 0,0933; b) 0,3688; c) 0,0673]; *Propionsäure-Amyläther* [97,9°; a) 0,0815; b) 0,3314; c) 0,0589];

(1) Ann. Phys. [2] **22**, 152. — (2) Daselbst [2] **22**, 203.

*Buttersäure-Methyläther* [92,1°; a) 0,1139; b) 0,4308; c) 0,0809]; *Buttersäure-Aethyläther* [96,5°; a) 0,1064; b) 0,4112; c) 0,0756]; *Buttersäure-Propyläther* [97,9°; a) 0,0965; b) 0,3801; c) 0,0673]; *Buttersäure-Isobutyläther* [97,9°; a) 0,0876; b) 0,3415; c) 0,0612]; *Isobuttersäure-Methyläther* [66,65°; a) 0,0991; b) 0,3913; c) 0,0696]; *Isobuttersäure-Aethyläther* [66,65°; a) 0,0881; b) 0,3552; c) 0,0633]; *Isobuttersäure-Propyläther* [97,1°; a) 0,0991; b) 0,3897; c) 0,0714]; *Isobuttersäure-Isobutyläther* [97,6°; a) 0,0863; b) 0,3488; c) 0,0619]; *Isobuttersäure-Amyläther* [97,7°; a) 0,0786; b) 0,3182; c) 0,0564]; *Valeriansäure-Aethyläther* [97,6°; a) 0,0932; b) 0,3784; c) 0,0676]; *Valeriansäure-Propyläther* [97,6°; a) 0,0859; b) 0,3490; c) 0,0629]; *Valeriansäure-Isobutyläther* [97,8°; a) 0,0782; b) 0,3177; c) 0,0568. — Allgemein zeigte es sich wie bei den früheren Beobachtungen (S. 138 f.), dafs bei einem gröfseren Abstande der Flüssigkeitsoberfläche vom Ende der sie einschliefsenden Röhre (bei gröfserem wachsendem h) die Verdampfung rascher erfolgt (die Diffusionsconstante zunimmt) als bei einem kleineren. Indefs sind die Unterschiede gering, relativ jedoch am gröfsten, den früheren Versuchen entsprechend, bei der Verdampfung in Wasserstoff und zwar in diesem Falle nicht mehr als 2 bis 4 Proc. — Nach einer von Stefan (1) gegebenen Formel für den Diffusionscoëfficienten wurden nach Reduction auf 0° und Normaldruck auch die *molekularen Weglängen* obiger Ester abgeleitet, wobei sich Folgendes fand :

**Weglängen × 10⁸ in cm bei 0° und 760 mm Druck.**

| | Methyläther | Aethyläther | Propyläther | Isobutyläther | Amyläther |
|---|---|---|---|---|---|
| Ameisensäure- | — | 235 | 189 | — | — |
| | — | 222 | 181 | — | — |
| | — | 195 | 166 | — | — |
| Essigsäure- | 239 | 183 | — | 135 | — |
| | 229 | 173 | — | 133 | — |
| | 203 | 164 | — | 129 | — |
| Propionsäure- | 201 | 162 | 136 | 122 | 102 |
| | 192 | 144 | 125 | 112 | 101 |
| | 180 | 150 | 128 | 115 | 96,5 |

(1) In den JB. f. 1871, 51; f. 1872, 42 angeführten Abhandlungen.

| | Methyl-äther | Aethyl-äther | Propyl-äther | Isobutyl-äther | Amyl-äther |
|---|---|---|---|---|---|
| Buttersäure- | 165 | 143 | 130 | 112 | — |
| | 148 | 134 | 120 | 105 | — |
| | 146 | 133 | 115 | 103 | — |
| Isobuttersäure- | 165 | 150 | 133 | 110 | 98,1 |
| | 159 | 141 | 125 | 108 | 95,8 |
| | 153 | 140 | 127 | 104 | 91,8 |
| Valeriansäure- | — | 122 | 110 | 97,1 | — |
| | — | 119 | 108 | 93,8 | — |
| | — | 115 | 106 | 93,4 | — |

Aus obigen Zahlen ist zunächst zu ersehen, dafs die Werthe der molekularen Weglängen, welche aus den Beobachtungen mit Kohlensäure abgeleitet, fast durchweg kleiner sind als die beiden anderen Werthe; sowie ferner, dafs die Weglängen mit wachsendem *Molekulargewicht* abnehmen. — Aus der Weglänge leitete Er endlich den Querschnitt der *Molekularsphäre* ab, mit Hülfe der Thatsache, dafs derselbe umgekehrt proportional der Weglänge ist; wodurch Er der Wahrscheinlichkeit nach constatirte, dafs in obigen homologen *Estern* für jeden Zuwachs von $CH_2$ der Querschnitt der Molekularsphäre sehr nahe um eine constante Gröfse zunimmt. Diefs kann jedoch nur dann möglich sein (Seinen Betrachtungen und Rechnungen gemäfs), wenn den *Molekülen* nicht wie üblich eine kugelförmige, sondern eine plattenartige Gestalt zugeschrieben wird.

G. Guglielmo (1) fand für die *Diffusionscoëfficienten* (k) von *Wasserdampf* in Luft, Wasserstoff bei den resp. Temperaturen 8,15 und 18° folgende Zahlen : 1) In Luft : $k_8$ = 0,0239, $k_{15}$ = 0,02456, $k_{18}$ = 0,02475 (Einheit des Querschnittes, des Diffusionscylinders und Gleichgewicht der Tension des Dampfes mit dem äufseren Druck vorausgesetzt); in Volum ausgedrückt (bei 0° und 760 mm) sind die entsprechenden Werthe : $k'_8$ = 12,86, $k'_{15}$ = 13,05, $k'_{18}$ = 13,33. 2) In Wasserstoff : $k_{18}$ = 0,0871, $k'_{18}$ = 46,95. 3) In Kohlensäure : $k_{18}$ = 0,01554, $k'_{18}$ = 8,38. Das Verhältnifs der drei Diffusionscoëfficienten unter

(1) Ann. Phys. Beibl. 8, 20.

den gleichen Bedingungen bei Luft, Wasserstoff und Kohlensäure wäre mithin : 1 : 3,52 : 0,628.

H. de Vries (1) theilte (wesentlich vom pflanzenphysiologischen Gesichtspunkte aus) einige *Diffusionsversuche* von *Salzlösungen* in reines Wasser sowie *Gallerten* mit. Als letztere fand sowohl *Gelatine* als *Kieselsäuregallerte* Verwendung und stellte Er die Versuche im Uebrigen in Röhrchen an, die eine Länge von 0,5 m (2) und einen inneren Durchmesser von 5 mm besafsen. Eine warme 4 procentige Gelatinelösung wurde zunächst bis zu einem markirten Abstande in die Röhrchen gegeben, sodann nach deren Erstarren *Kupfersulfat* und ausgekochtes Wasser mit der Vorsicht, dafs keine Luftblasen eingingen und wurden endlich die Röhrchen nach Aufsetzen eines Stückchens Kautschukrohrs und Auffüllen mit Wasser fest und völlig (ohne Zurücklassung von Bläschen) mit einem Kork verschlossen sowie vertical aufgehangen. Die analog verwendete, gleichfalls 4 procentige Kieselgallerte liefs sich durch genaue Sättigung einer äquivalenten Lösung von Kaliumsilicat mit der entsprechenden Menge Salpetersäure bereiten, welche Masse nach Eingiefsen in die Röhrchen sich sogleich coagulirte. Hierfür wurde (im Uebrigen in der gleichen, oben angegebenen Weise) statt des Kupfersulfats neutrales *Kaliumchromat* in Anwendung gebracht. Für die Diffusion direct in Wasser brachte Er auf den Boden der Röhrchen eines der obigen Salze und füllte sie sodann in bemerkter Weise mit ausgekochtem Wasser an. Sämmtliche Lösungen liefs Er im Dunkeln etwa vier Monate hindurch stehen, wodurch Er sich überzeugen konnte, dafs die Diffusion durch die Gallerten mit der gleichen Schnelligkeit als wie in reines Wasser vor sich ging. Allgemein zeigte es sich, dafs letztere im eigentlichen Sinne nicht bestand, sondern dafs die Operation überaus langsam verlief. In zwei Röhren, wo das Kaliumchromat in die Kieselgallerte diffundirte, hatte die gelbe Färbung nach neun Tagen erst eine Höhe von

(1) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **2**, 375 (Ausz.). — (2) Im Original steht: Länge von 0,5 mm (? *F.*)

16 cm, nach fünf Wochen eine solche von 30 cm und nach drei Monaten 50 cm erreicht; während das Kupfersulfat in den gleichen Zeiträumen die Höhen 6,13 und 18 cm gewonnen hatte. In folgender Tabelle sind die von Ihm sowie auch Hamburger untersuchten Diffusionszeiten mit den isotonischen Coëfficienten einer Reihe von Salzen zusammengestellt, woraus hervorgeht, daſs die Körper mit gleichen (relativen?) Diffusionszeiten und gleichen isotonischen Coëfficienten ähnlich constituirt resp. zusammengesetzt sind.

| 1. Gruppe | 2. Gruppe | 3. Gruppe | 4. Gruppe | 5. Gruppe | 6. Gruppe | 7. Gruppe |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Diffusionszeit = 1,4; isotonischer Coëfficient = 3 | Diffusionszeit = 1,7; isotonischer Coëfficient = 3 | Diffusionszeit = 2; isotonischer Coëfficient = 4 | Diffusionszeit = 2,45; isotonischer Coëfficient = 4 | Diffusionszeit = 2,45; isotonischer Coëfficient = 4 | Diffusionszeit = 4; isotonischer Coëfficient = 2 | Diffusionszeit = 4; isotonischer Coëfficient = 2 |
| KCl | $NaNO_3$ | $K_2SO_4$ | $Na_2SO_4$ | $CaCl_2$ | $MgSO_4$ | $C_{12}H_{22}O_{11}$ (Saccharose) |
| KBr | NaCl | $(NH_4)_2SO_4$ | $Na_2SO_3$ | $MgCl_2$ | $ZnSO_4$ | |
| KJ | NaBr | $K_2CrO_4$ | $Na_2CO_3$ | Isotonischer Coëfficient unbekannt; wahrscheinlich = 4: | | $C_6H_{12}O_6$ (Dextrose) |
| $NH_4Cl$ | NaJ | $K_2CO_3$ | $Na_2C_2O_4$ | $BaCl_2$ | | |
| $KNO_3$ | | $K_2SO_3$ | $Na_2H_4C_4O_6$ | $SrCl_2$ | | |
| $NH_4NO_3$ | | $K_2C_2O_4$ | | $ZnCl_2$ | | |
| $KClO_3$ | | $K_2H_4C_4O_6$ | | $CuCl_2$ | | |
| | | | | $MnCl_2$ | | |

Auch die Geschwindigkeit der nach Hannay (1) untersuchten Ausfluſszeiten von Salzlösungen durch Capillarröhren (*Mikrorheose*) steht, wie Vries in einer Tabelle zeigte, in gleichmäſsigem Verhältniſs zu der Diffusionszeit.

P. de Heen (2) bestimmte die *Diffusionscoëfficienten* von *Salzlösungen* mit Hülfe eines besonderen *Apparats*, welcher ge-

(1) JB. f. 1879, 88. — (2) Belg. Acad. Bul. [3] **8**, 219 bis 287.

stattete, bei der freien Diffusion verschiedene scharf abgesonderte Schichten zu bilden. Diefs geschah mit Hülfe mehrerer hölzerner Kästen, welche mit Oeffnungen versehen sowie horizontal übereinander aufgehängt waren und sodann eingesenkt wurden in ein mit derjenigen Flüssigkeit gefülltes Gefäfs, in welchem die Diffusion vor sich gehen sollte. Für Lösungen von Chlornatrium, zweibasischem Natriumphosphat, Kaliumcarbonat, Magnesiumsulfat, Kaliumnitrat, sowie den Chloriden von Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium und Zink fand sich auf die Weise, dafs der Werth des Diffusionscoëfficienten nicht wesentlich bei einem Gehalt von 1 bis 10 Proc. geändert wurde. Jedoch ergab sich 1), dafs der Diffusionscoëfficient erheblich mit der *Temperatur* sich änderte und zwar unabhängig von der chemischen Natur des entsprechenden Salzes; sowie 2) dafs diese Aenderungen augenscheinlich durch Gerade dargestellt werden können, die gegen einen bei etwa — 20° gelegenen Punkt convergiren, eine Temperatur, bei welcher eine Diffusion nicht mehr statthat. Bezeichnet man mit $k_\tau$ den Diffusionscoëfficienten bei der Temperatur $\tau$, so liefs sich derselbe für folgende Körper von 60° an folgendermafsen darstellen : *Magnesiumsulfat* : $k_\tau = 0{,}734\ (1 - 0{,}0119\ \tau)$; *Kaliumnitrat* : $k_\tau = 2{,}65\ (1 - 0{,}0127\ \tau)$; *Chlornatrium* : $k_\tau = 2{,}35\ (1 - 0{,}0121\ \tau)$; *Natriumphosphat* $Na_2HPO_4$ : $k_\tau = 1{,}780\ (1 - 0{,}0128\ \tau)$ und endlich *Kaliumcarbonat* : $k_\tau = 1{,}405\ (1 - 1{,}0127\ \tau)$.

E. Régéczy-Nagy (1) studirte die Diffusion des *Albumins* in Salzlösungen resp. salzhaltiger Albuminlösungen in Wasser. Er fand, dafs aus letzteren das Albumin leichter in die Salzlösung als in destillirtes Wasser diffundirt und zwar um so rascher, je dichter dieselbe ist; mischt man Salz zur Albuminlösung, so verzögert man die Diffusion des Albumins erheblich, weil in diesem Falle zunächst das Salz diffundirt. Allgemein hängt die letztere von der Richtung der Wasserströmung ab; diese vermehrt jene begreiflicher Weise, wenn sie mit derselben gleichgerichtet ist und verzögert sie bei entgegengesetz-

(1) Ung. naturw. Ber. **1**, 233.

ter Richtung. Aus dünnen Lösungen von Albumin diffundirt dasselbe leichter wie aus concentrirteren; in Salzlösung diffundirt Eiweifs selbst durch eine Membram von solcher Dicke, als genügt, die Diffusion in reines Wasser zu verhindern. — Die gleichen Untersuchungen sind in einem anderen Journal (1), aber mit dem Autorennamen E. N. v. Regéczy erschienen.

E. Grimaux (2) untersuchte eine Reihe von *Colloïden*. Aus der sogenannten Schweizer'schen Flüssigkeit (Gemenge von ammoniakalischem Kupfernitrit und Kupferoxyd-Ammoniak) (3) erhält man durch *Dialyse* eine Colloïdsubstanz in Form einer blauen Flüssigkeit, die durch 5 bis 6 Vol. Wasser sowie durch Sulfate von Erdalkalien, des Aluminiums sowie des Kupfers, auch Essigsäure, völlig zu gelatinösem Kupferoxydhydrat zersetzt wird. Durch (nicht ganz zu Ende geführte) Dialyse läfst sich auch aus der mit Cellulose bereits behandelten Schweizer'schen Kupferlösung eine Flüssigkeit gewinnen, die nach Zusatz von Wasser und Aufnehmen des Präcipitats (Cellulose) durch Ammoniak ziemlich hellblau gefärbt ist und deshalb auf ihren Gehalt an *Cellulose* optisch geprüft werden kann. — Auch aus den *Ureïden* der *Brenztraubensäure* (4) erhielt Er nach dem Erhitzen auf 150° auf die Weise Colloïde, dafs Er die entstandenen weifsen Massen in Ammoniak löste und die Lösungen im leeren Raum oder auf dem Wasserbade verdunstete, wodurch sie gelatiniren resp. zu hornähnlichen durchscheinenden Massen eintrocknen. Man kann auch aus ihnen durch sämmtliche Säuren, Chlornatrium, Kaliumsulfat, Kalk- und Barytwasser, Salze der Erdalkalien und der Metalle Gallerten fällen. Selbst durch einen Kohlensäurestrom ist die ammoniakalische Lösung der erhitzten Ureïde zu fällen, welche Fällung indefs an der Luft wieder in Lösung geht; unterschieden jedoch von den Colloïden des Organismus werden diese Ureïde durch

(1) Chem. Centr. 1884, 728 aus Pflüger's Arch. Physiol. 34, 431. — (2) Compt. rend. 98, 1434, 1485, 1540; Bull. soc. chim. [2] 42, 156, 206. (3) JB. f. 1857, 246; f. 1859, 217, 542; siehe auch Peligot, JB. f. 1861, 166. — (4) JB. f. 1874, 801; f. 1877, 353.

kochende Salpetersäure nicht angegriffen. — Ein Colloïd aus *Asparaginsäure* entsteht, wenn man das Anhydrid derselben bei 125° mit *Harnstoff* erhitzt (1), dessen Ueberschufs man später nach dem Waschen mit Wasser durch Dialyse fortschaffen kann; ein analoges Colloïd läfst sich durch Einwirkung von Ammoniakgas bei 150° auf Asparaginsäureanhydrid erhalten. Beide Körper liefern wie das Colloïd aus Brenztraubensäure beim Eindampfen der Lösungen auf dem Wasserbade oder im Vacuum Gallerten resp. hornähnliche Gebilde; mit Barytwasser, Chlorcalcium, Essig- und Salpetersäure geben sie Niederschläge, mit Chlornatrium namentlich in der Wärme. — Colloïdale (lösliche) *Kieselsäure* (2) gewinnt man nach Ihm aus *Kieselsäure-Methyläther* (3) durch Kochen mit Wasser (200 g auf 8 g des Esters) am aufsteigenden Kühler und Concentriren der gewonnenen Masse bis auf $^3/_4$, zur Entfernung des Methyläthers. Die so erhaltene (2,26 procentige) Lösung der colloïdalen Kieselsäure ist zum Unterschiede von der (10 procentigen) Graham'schen (4) sehr beständig, da sie durch Kohlensäure nicht coagulirt wird; durch Kochsalz sowie Kaliumsulfat, übrigens nur in starken Dosen und in der Wärme kann man sie indefs zum Gelatiniren bringen. Nach fünf Wochen erstarrte sie jedoch spontan. — Eisenchlorid giebt nach Hinzufügung von Glycerin mit Kali eine colloïdale Lösung von *Eisenoxydhydrat;* zu ihrer Bereitung nimmt man zweckmäfsig 10 ccm 30 grädiges (?, vielleicht procentiges ?) Eisenchlorid, 20 g Glycerin, 20 g Wasser und 12 ccm Kalilauge von 1,132 spec. Gewicht. Eine solche Lösung, welche einen Ueberschufs an Glycerin enthält, wird im Gegensatz zu den übrigen (mit weniger Glycerin) durch Kohlensäure nicht oder wenigstens dann nicht gefällt, wenn man in das sehr allmählich entstehende Coagulum später wieder Luft leitet, wodurch dieses in Lösung geht. Die durch reine Kohlensäure bewirkte Fällung löst sich in Alkalien und Alkalicarbonaten. Durch Essigsäure wird sie allerdings, aber nicht im Ueber-

(1) Vgl. JB. f. 1875, 716. — (2) Vgl. Graham, JB. f. 1864, 175. — (3) JB. f. 1865, 465. — (4) JB. f. 1864, 175.

schufs, niedergeschlagen; die essigs. Lösung giebt mit Ferrocyankalium ein grünliches, in Berlinerblau durch eine Mineralsäure umzuwandelndes Präcipitat. Dieses glycerinhaltige *Eisenoxyd* ist zwar kein reines *Glycerinat,* besteht indefs wohl zum gröfsten Theil hieraus, gemischt mit Eisenoxyd-Kali. Durch Wasser wird die Lösung je nach dem Gehalt an Glycerin leicht oder schwer resp. nur in der Hitze zersetzt; auch Natron und Ammoniak können zu ihrer Bereitung dienen, doch sind die mittelst letzterem dargestellten sehr leicht zersetzlich. Statt des Glycerins lassen sich Mannit, Erythrit, sowie auch Zucker verwenden. — Aehnliche colloïdale Eisenverbindungen sind: *weins. Eisenoxyd-Kalium,* welches durch Kali im Ueberschufs beim Erhitzen sowie durch Kochsalz und Chlorammonium gefällt wird; *arsens. Eisenoxychlorid,* das aus dem vorsichtig durch Eisenchlorid aus arsens. Natron bereiteten Niederschlage mittelst Hinzufügung neuer Mengen Chlorid bis zur Lösung entsteht. Es giebt durch Erhitzen den Niederschlag der Formel $Fe_2(AsO_4)_2$ und hat vielleicht selbst die Zusammensetzung $(AsO_4H)_2Fe_2Cl_2$; durch Kochen mit Wasser zersetzt es sich in neutrales arsens. Eisenoxyd und Chlorwasserstoff; durch Chlornatrium wird es coagulirt; die bei der Dialyse entstehende Gallerte ist durchscheinend und röthlichgelb. Eine der letzteren analoge Verbindung, *arsenigs. Eisenoxyd-Kali,* erhielt Er in gleicher Weise aus arseniger Säure mit Eisenchlorid; diese giebt durch Kali ein im Ueberschufs lösliches Präcipitat, dessen Lösung bei der Dialyse eine bräunliche Gallerte giebt, sowie durch Chlornatrium gefällt werden kann. — Andere colloïdale Eisenoxydverbindungen, die indefs nicht näher beschrieben wurden, entstehen aus Eisenchlorid mittelst Borax, Natriumphosphat sowie lösliche Kieselsäure (s. oben).

Derselbe (1) erörterte in einer, der obigen sich anschliefsenden Mittheilung allgemein die Coagulation der *Colloïdsubstanzen.* Diese verglich Er allgemein mit einer Condensation, sodafs, wenn durch die Coagulation der löslichen Kieselsäure, wie an-

(1) Compt. rend. **98**, 1578.

genommen, die Verbindung $Si(OH)_3-O-Si(OH)_3$ entsteht, auch eine ähnliche von *Eisenoxydhydrat:* $Fe_2(OH)_5-O-Fe_2(OH)_5$ sich beim gleichen Procefs bilden würde. Die coagulirend wirkenden Salze würden in diesem Falle wasserentziehende Mittel sein. Wenn nun das Coagulum im Laufe der Zeit dichter und dichter wird, so wird voraussichtlich dasselbe durch erneute molekulare Verdichtung resp. Wasserentziehung entstehen; diese dichteren Coagula sind dann natürlich die unlöslicheren. Die Erscheinung der durch Wasser zu coagulirenden Colloïde endlich beruht auf einer *Dissociation*.

P. Schützenberger (1) beschrieb unter dem Namen *Occlusionsphänomene* die Bildung besonderer *Gasverbindungen* sowie Verbindungen eines Gases mit festen Körpern, die offenbar durch *Diffusion* zu Stande kommen und sich mithin von eigentlichen chemischen Verbindungen schon aus diesem Grunde unterscheiden. Sie sind aber auch unterschiedlich davon durch ihre Reactionen. So enthält der *Sauerstoff*, welcher sich durch Erhitzen eines Gemenges von chlors. Kalium und Manganperoxyd entbindet, selbst nach sorgfältigem Waschen und Aufbewahren über Wasser eine Spur von Chlor, wodurch er beispielsweise Kautschuk angreift, ohne dafs letzteres als solches resp. als unterchlorige Säure oder Chlorsäure durch die üblichen Reagentien nachzuweisen wäre. Erhitzt man aber diesen Sauerstoff bei seinem Durchgang durch ein Platinrohr in diesem, so erhält man sogleich eine Spur, aber deutlich durch Indigcarmin sowie Silbernitrat nachzuweisendes Chlor. Dagegen zeigt der aus Kaliumchlorat allein entbundene Sauerstoff keine Spur von Chlor dieser Art beigemengt. In analoger Weise erklärt Er die bekannte Erfahrung, wonach der Wasserstoff bei der *Analyse organischer Substanzen* mittelst geschmolzenen *Bleichromats* häufig zu hoch ausfällt, dadurch, dafs dieses Salz während eines längeren Flusses aus den Verbrennungsproducten des Feuers (in einem porösen Tiegel) Wasser aufnehme resp. occludire. Endlich machte Er auf die gleichfalls bekannte Thatsache aufmerksam,

(1) Compt. rend. 98, 1520.

dafs *Kupferoxyd*, welches man durch Oxydation mit Sauerstoff sowie Erkalten in diesen erhalten hat, eine gröfsere Menge von letzterem einschliefse; welche Thatsache den obigen analog ist. Ein Peroxyd kann sich in letzterem Falle nicht gebildet haben, weil sonst durch Auflösen des betreffenden Oxyds sich müfste Chlor entbinden, dessen Auftreten Er in keiner Weise dabei nachzuweisen vermochte.

J. Wagner (1) stellte eine Reihe von Tabellen zusammen, enthaltend *Schmelzpunkte*, *Siedepunkte* und *Dichten* chemischer *Verbindungen*, anorganischer wie organischer. Da hierin nur ältere bekannte Daten zusammengestellt sind, kann von einer Reproduction hier abgesehen werden.

---

### Thermochemische Untersuchungen.

L. Boltzmann (2) betrachtet das *Arbeitsquantum, welches bei chemischen Verbindungen gewonnen werden kann*. Das Merkmal der Verwandelbarkeit der Bewegungsenergie scheine darin begründet zu sein, dafs bei der Energie sichtbarer Massenbewegung immer einzelne Geschwindigkeitsgröfsen oder Geschwindigkeitsrichtungen so überwiegend vorherrschen, dafs die Vertheilung der verschiedenen Geschwindigkeitsgröfsen und Richtungen unter die Moleküle unendlich viel vom Maxwell'schen (wahrscheinlichsten) Vertheilungsgesetze abweicht. Daher ist sichtbare Massenbewegung, Molarbewegung, immer als Wärme von unendlicher Temperatur zu betrachten und unbedingt in sichtbare Arbeit verwandelbar. Helmholtz (3) bezeichnet sie daher auch als geordnete Bewegung, wogegen Er die Molekularbewegung, bei welcher alle möglichen Geschwindigkeiten

(1) Physikalische Constanten chem. Körper. Leipzig 1884. — (2) Ann. Phys. [2] **22**, 39 bis 72; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 1883, **88**, 861 bis 896. — (3) In der im JB. f. 1882, 134 besprochenen Abhandlung.

und Geschwindigkeitsrichtungen vertreten und nach dem Maxwell'schen Gesetze vertheilt sind, als ungeordnete bezeichnet. Jede Vermehrung der Ungeordnetheit einer Zustandsvertheilung, also jeder Uebergang von einer mehr geordneten zu einer weniger geordneten Bewegung ist mit der Möglichkeit sichtbarer Arbeitsleistung verknüpft. Es scheint Boltzmann hierin die potentielle Energie nicht wesentlich verschieden von der kinetischen zu sein. Ist sie durch sichtbare Trennung sich anziehender Massen bedingt, so ist sie als vollkommen geordnet zu bezeichnen und daher, wie Wärme von unendlicher Temperatur, unbedingt in andere sichtbare Arbeit verwandelbar. Die potentielle Energie der Molekularkräfte dagegen ist nur theilweise geordnet und daher nur theilweise verwandelbar, und zwar um so weniger, je mehr sich das Vorkommen der verschiedenen Positionen der Atome dem durch die Wahrscheinlichkeitsrechnung geförderten wahrscheinlichsten Zustande nähert. Umgekehrt kann aber auch bei einer chemischen Verbindung mehr Energie in Arbeit verwandelbar sein, als die durch die chemischen Kräfte gewonnene potentielle Energie beträgt, weil durch die bloſse Mischung der ungleichartigen Atome unter einander der Zustand des Systemes aus einem unwahrscheinlicheren in einen wahrscheinlicheren, aus einem mehr geordneten in einen weniger geordneten übergeht. Boltzmann behandelt nun, unter Beziehung auf eine frühere (1) die Diffusion von Gasen berührende Abhandlung, den Fall, wo sich zwei Gase zu einer wiederum gasförmigen Verbindung vereinigen, welcher natürlich auch den Fall der Dissociation von Gasen einschlieſst. Nachdem Derselbe in der erwähnten Abhandlung bereits ausführlich die Wahrscheinlichkeit der verschiedenen Zustandsvertheilungen unter gegebenen Molekülen erörtert hat, untersucht Er nunmehr zunächst die Wahrscheinlichkeit der Bildung dieser oder jener Moleküle aus gegebenen Atomen. Auf die betreffenden mathematischen Entwickelungen kann hier nur verwiesen werden.

(1) JB. f. 1878, 90; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 76, 733.

L. Boltzmann (1) erörterte ferner die Möglichkeit der Begründung einer kinetischen *Gastheorie* auf anziehende Kräfte allein. Die Annahme der letzteren biete den Vorzug, dafs dieselben Kräfte, welche beim Zusammenstofse der Moleküle thätig sind, auch zur Erklärung der Verflüssigung und Dissociation ausreichen.

G. Schlegel (2) hat die *Verbrennung von Kohlenwasserstoffen, ihren Oxyden und Chloriden mit Chlor und Sauerstoff* untersucht, in Fortsetzung der Arbeit von C. Bötsch (3), nach welcher bei der Verpuffung eines Gemenges von Chlor, Sauerstoff und Wasserstoff erst dann Sauerstoff verbrennt, beziehungsweise sich erst dann Wasser bildet, wenn die vorhandene Menge Chlor nicht hinreicht zur Verbindung der gesammten Menge des Wasserstoffs zu Chlorwasserstoff, obgleich die Verbrennungswärme von 1 Atom oder 1 Gewichtsthl. Wasserstoff zu Wasser 34100 und zu Chlorwasserstoff 22000 cal beträgt. Es wurden der Reihe nach Versuche angestellt mit *Methan*, *Aethan*, *Propan*, *Butan*, *Methyloxyd*, *Methylchlorid*, *Aethylchlorid*, *Acetylen* und *Kohlenoxyd*. Verschiedene mit *Aethylen*, Sauerstoff und Chlor ausgeführte Versuche lieferten keine brauchbaren Ergebnisse, weil das Aethylen sich schon im Dunkeln mit dem Chlor zu Aethylenchlorid verbindet. Die in der Abhandlung mitgetheilten Einzelbeobachtungen führen zu folgenden allgemeineren Ergebnissen : Bei der Verpuffung eines Gemenges von Chlor, Sauerstoff und einem Kohlenwasserstoff verbrennt erst dann Sauerstoff mit dem Wasserstoff, wenn die vorhandene Menge Chlor nicht hinreicht zur Verbindung mit der in dem Kohlenwasserstoff enthaltenen Menge Wasserstoff zu Chlorwasserstoff. Wird ein Kohlenwasserstoff, welcher nur im Licht von Chlor angegriffen wird, mit überschüssigem Sauerstoff und überschüssigem Chlor im Dunkeln zusammengebracht und die Mischung durch den Funken entzündet, so verbrennt glatt aller Kohlenstoff zu Kohlensäure und aller Wasserstoff zu Chlorwasserstoff. Es

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 1884, **89**, 714 bis 722. — (2) Ann. Chem. **226**, 133 bis 174. — (3) JB. für 1881, 1110.

geht weder Chlor an den Kohlenstoff noch Sauerstoff an den Wasserstoff. Reicht bei überschüssigem Sauerstoff das Chlor nicht hin zur Verbrennung sämmtlichen Wasserstoffs zu Chlorwasserstoff, so wird der Rest des Wasserstoffs zu Wasser verbrannt. Reicht bei überschüssigem Chlor der Sauerstoff nicht aus zur Verbrennung sämmtlichen Kohlenstoffs zu Kohlensäure, so entsteht neben Kohlensäure auch Kohlenoxyd, und zwar um so mehr, je weniger Sauerstoff vorhanden ist. Es bildet sich in der Regel etwas mehr Kohlensäure, als bei einer möglichst gleichmäfsigen Vertheilung des Sauerstoffs auf den vorhandenen Kohlenstoff hätte entstehen können, so dafs letzterer nicht ganz vollständig in den Verbrennungsproducten erscheint. Was aus diesem fehlenden kleinen Theil wird, wurde nicht sicher ermittelt. Reicht weder Chlor noch Sauerstoff aus, so wird Kohle abgeschieden und die Verbrennung bleibt unvollständig. Aehnlich wie die Kohlenwasserstoffe verhalten sich auch die Chloride und Oxyde derselben, indem auch sie ihren Kohlenstoff an Sauerstoff, den Wasserstoff an Chlor abgeben. Eine Folge dieses Verhaltens ist, dafs bei der Verbrennung mit Sauerstoff das Methylchlorid glatt zu Kohlensäure und Salzsäure zerfällt. Zu erwähnen ist, dafs bei Versuchen mit *Methyloxyd* bei unzureichendem Sauerstoff und wenig überschüssigem oder auch ebenfalls unzureichendem Chlor eine grofse Menge des Wasserstoffs im freien Zustande abgeschieden und das Chlor zu einem nicht unerheblichen Theil von Kohlenstoff gebunden wurde. Bemerkenswerth aber ist, dafs in der Vertheilung der Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff auf Sauerstoff und Chlor keine derartige Massenwirkung nachweisbar ist, wie sie nach dem von Guldberg und Waage (1) aufgestellten Gesetz in Flüssigkeiten stattzufinden pflegt. Dafür ist aber auch die Verpuffung der Gase kein umkehrbarer Procefs.

N. Menschutkin (2) hat die durch die Temperatur bedingten Veränderungen in der *Geschwindigkeit einiger Um-*

(1) JB. f. 1879, 22. — (2) Ber. (Ausz.) 1884, 272 bis 275; Bull. soc. chim. [2] **42**, 323 (Corresp.).

*setzungen* untersucht. Die entsprechenden Versuche wurden in der Art ausgeführt, daſs die zur Bildung des *essigsauren Aethylesters*, des *Acetanilids* und des *Acetamids* erforderlichen einzelnen Bestandtheile in molekularen Verhältnissen *während einer Stunde* bei verschiedenen Temperaturen im Glycerinbade erwärmt wurden. Bei 182,5° wurden Anilindämpfe und bei 212,5° die Dämpfe des Nitrobenzols benutzt. Nach Verlauf der einen Stunde wurden dann die entstehenden Mengen genannter Verbindungen durch Bestimmen der zurückbleibenden Essigsäure oder des essigsauren Ammonsalzes wie schon früher (1) ermittelt :

*Essigsaurer Aethylester:*

| Temperatur 1 St. lang | Proc. Ester | Unterschied |
|---|---|---|
| 90° | 7,40 | 6,0 |
| 102 | 13,50 | 5,52 |
| 112 | 19,02 | 5,76 |
| 122 | 24,78 | 7,82 |
| 132 | 32,60 | 8,05 |
| 142 | 40,65 | 6,17 |
| 152 | 46,82 | 6,17 |
| 162 | 52,99 | 4,46 |
| 172 | 57,45 | 3,54 |
| 182,5 | 60,99 | 2,99 |
| 212,5 | 63,98 | |

*Acetanilid:*

| Temperatur 1 St. lang | Proc. Acetanilid | Unterschied |
|---|---|---|
| 82° | 6,08 | 2,42 |
| 92 | 8,50 | 6,09 |
| 102 | 14,59 | 6,92 |
| 112 | 21,51 | 9,2 |
| 122 | 30,71 | 9,2 |
| 132 | 39,91 | 7,74 |
| 142 | 47,65 | 7,84 |
| 152 | 55,49 | 6,08 |
| 162 | 61,57 | 4,82 |
| 172 | 66,39 | 2,48 |
| 182,5 | 68,87 | 3,32 |
| 212,5 | 72,19 | |

(1) JB. f. 1877, 321; f. 1878, 518; f. 1879, 813; f. 1880, 600, 752; f. 1881, 15; f. 1882, 21.

Endlich ist auch bei der Bildung des *Acetamids* aus Essigsäure und Ammoniak derselbe Einflufs der Temperatur auf die Anfangsgeschwindigkeit der Reaction beobachtet worden. Was den Einflufs der Temperatur auf die Grenzen der untersuchten Umsetzungen anlangt, so findet nach Berthelot (1) bei der Aetherification der Alkohole und Säuren keine durch die Temperatur bedingte Veränderung der Reactionsgrenzen statt, während für das Acetanilid die Grenzen beim Steigen der Temperatur abnehmen und für das Acetamid im Gegentheil gerade zunehmen :

| Temperatur | Umsetzungsgrenzen | |
|---|---|---|
| | Acetanilid | Acetamid |
| 100° | 88,5 Proc. | — Proc. |
| 125 | 83,11 | 75,10 |
| 135 | 82,39 | — |
| 140 | — | 78,18 |
| 145 | 81,22 | — |
| 155 | 79,68 | 81,46 |
| 182,5 | 78,85 | 82,82 |
| 212,5 | 77,75 | 84,04 |

Berthelot (2) bezieht sich in einer Betrachtung über *Temperaturmafsstab* und *Molekulargewichte* auf die verschiedene Ausdehnung verschiedener Gase, wie der Luft und des Chlors, bei steigender Temperatur und auf die mit steigender Temperatur zunehmende Wärmecapacität (3), um sowohl die Wärmeausdehnung der Gase bei constantem Druck beziehungsweise die Druckzunahme derselben bei constantem Volum als auch die Wärmecapacität der Gase für einen sehr unsicheren Mafsstab zur Temperaturmessung zu erklären. Nach Ihm liegt kein gewichtiger Grund vor zur Bevorzugung der Angaben des Luftthermometers gegenüber denjenigen des Chlorthermometers, und doch würde das letztere 2400° anzeigen wenn das Luftthermometer 1600° angiebt. Wenn man sich ferner

(1) Berthelot und Péan de Saint-Gilles, JB. f. 1861, 592. — (2) Compt. rend. 98, 952 bis 976. — (3) Vgl. JB. f. 1883, 138.

zwei Luftthermometer denke, von welchen das eine die Ausdehnung, oder bei gleichbleibendem Volum die Druckzunahmen, bezeichne und das andere die aufgenommenen Wärmemengen, so würden die beiden zwar zwischen 0° und 200° übereinstimmend gehen, aber bei höheren Temperaturen immer mehr von einander abweichen, so daſs das erstere 4500° angeben würde, wenn das zweite auf 8815° steht. Es sei festgestellt (1), daſs die specifische Wärme der einfachen Gase, bezogen auf die unter normalen Bedingungen denselben zukommende Dichte, mit der Temperatur langsam wächst, so daſs sie sich gegen 4500° verdreifacht für Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff; so betrage bei 4500° die bei einer Temperaturerhöhung um 1° für die äuſsere Arbeit der Ausdehnung verbrauchte Wärme nur noch ein Siebentel $\left(\frac{2,0}{14,1} = 0,14\right)$ der gesammten Energiezunahme, während sie gegen 0° zwei Fünftel $\left(\frac{2,0}{4,8} = 0,42\right)$ ausmacht. Die gleiche Wärmemenge erzeuge so bei constantem Volum eine mit steigender Temperatur allmählich immer kleiner werdende Druckzunahme. Diese Abnahme des für die Ausdehnung verbrauchten Bruchtheils der Energie bis zu einem Drittel des anfänglichen Betrags sei die Folge eines stufenweisen Zuwachses der lebendigen Kräfte der Rotation und Vibration und ohne Zweifel auch der Dislocation eines jeden der gegen 0° bestehenden Moleküle in einfachere Theilchen gegen 4500°. Demgemäſs dürfe die Constitution der letzten Theilchen unserer elementaren Körper fernerhin nicht mehr willkürlich so vereinfacht werden. Die eingehendere Erforschung der specifischen Wärmen, die man bislang zur Stütze der Hypothesen angerufen habe, zeige, daſs die Wärme, welche die zusammengesetzten *Moleküle* in ihre Elemente dissociirt, gleicherweise wirke zur Disagregation der zweifelsohne *complexen Gruppen von Theilchen*, welche selbst die bislang als *elementare* bezeichneten *Stoffe* zusammensetzen.

(1) Siehe Vieille, JB. f. 1883, 189; Mallard u. Le Chatelier, JB. f. 1881, 1089; Berthelot u. Vieille, dieser JB. S. 183 u. 184.

Nach H. F. Wiebe (1) hat die *Normal-Aichungscommission* den Einflufs der Zusammensetzung des Glases auf die *Depressionserscheinungen der Thermometer* an 20 angefertigten Glassorten untersuchen lassen, welche von Mechaniker Fues zu Thermometern verarbeitet und bei der Commission auf thermische Nachwirkung geprüft wurden. Wie die Rud. Weberschen (2) und die mitgetheilten früheren Untersuchungen von sieben der Normalaichungscommission gehörigen Thermometern bereits wahrscheinlich machten, liegt eine wesentliche Ursache der Nachwirkungserscheinungen in einem gewissen Gleichmafs der Betheiligung von Natron und Kali an der Zusammensetzung des Glases und in einer dadurch bedingten Art von Labilität; dagegen kann eine hinreichende Einschränkung der Nachwirkungen erreicht werden nicht blofs durch Weglassung von Natron bei erheblichem Kaligehalt, wie Weber (2) gefolgert hat, sondern auch durch Weglassung von Kali bei erheblichem Natrongehalt. Es lehrt diefs die nachfolgende Zusammenstellung der auf synthetischem Wege erhaltenen Zusammensetzung dreier Glassorten mit der durch eine Erwärmung auf 100° erfolgten Depression des Eispunktes der aus ihnen angefertigten Thermometer :

| Glassorte | Kali | Natron | Kalk | Kieselsäure | Depression für 100° |
|---|---|---|---|---|---|
| Glas Nr. IV | 13,5 | 0,0 | 16,5 | 70,0 | 0,07° |
| Glas Nr. VIII | 0 | 15 | 15 | 70 | 0,07 |
| Glas Nr. XXII | 14 | 14 | 6 | 66 | 0,84 |

J. M. Crafts (3) theilt Untersuchungen bezüglich des Gebrauchs von *Quecksilberthermometern* insbesondere zur Bestimmung von Schmelz- und Siedepunkten mit (4). Um höhere Temperaturpunkte als den Schmelzpunkt des Eises und den Siedepunkt des Wassers festzulegen benutzt Derselbe die

(1) Berl. Acad. Ber. 1884, 843 bis 849. — (2) JB. f. 1883, 113. — (3) Chem. News 49, 6 bis 9; 15 bis 17; siehe auch JB. f. 1883, 130. — (4) Vgl. JB. f. 1883, 130; f. 1882, 95.

Siedepunkte des *Naphtalins* und des *Benzophenons*. Unter einer grofsen Anzahl geprüfter Substanzen, welche zwischen 150° und 360° sieden, vereinigen diese genannten beiden allein alle erforderlichen Eigenschaften in sich. Naphtalin wurde vor einigen Jahren schon von Geifsler (1) eingeführt. Dieser scheint aber den Siedepunkt des Naphtalins nicht mit dem Luftthermometer bestimmt zu haben und giebt denselben um ungefähr 1° zu niedrig an. Geringe Verunreinigungen des Naphtalins oder Benzophenons, welche den Schmelzpunkt beträchtlich ändern, haben keinen erheblichen Einflufs auf den Siedepunkt. Der Siedepunkt von käuflichem Naphtalin änderte sich durch Reinigung, auf chemischem Wege oder auf physikalischem vermittels fractionirter Destillation oder Krystallisation, um nicht mehr als 0,1°, während der Schmelzpunkt von 79,9° zu 79,6° gebracht wurde. Die nachstehende Tabelle giebt die mit grofser Sorgfalt ermittelten Siedepunkte der beiden Substanzen bei gewöhnlichen Luftdrucken :

*Dampfspannungen:*

| Naphtalin | | Benzophenon | |
|---|---|---|---|
| 215,7° | 720,39 mm | 303,7° | 723,95 mm |
| 215,8 | 722,05 | 303,8 | 724,77 |
| 215,9 | 723,69 | 303,9 | 726,29 |
| 216,0 | 725,34 | 304,0 | 727,80 |
| 216,1 | 727,00 | 304,1 | 729,33 |
| 216,2 | 728,65 | 304,2 | 730,86 |
| 216,3 | 730,31 | 304,3 | 732,38 |
| 216,4 | 731,98 | 304,4 | 733,92 |
| 216,5 | 733,65 | 304,5 | 735,45 |
| 216,6 | 735,32 | 304,6 | 736,98 |
| 216,7 | 736,99 | 304,7 | 738,52 |
| 216,8 | 738,67 | 304,8 | 740,06 |
| 216,9 | 740,35 | 304,9 | 741,60 |
| 217,0 | 742,03 | 305,0 | 743,14 |
| 217,1 | 743,72 | 305,1 | 744,69 |
| 217,2 | 745,41 | 305,2 | 746,24 |
| 217,3 | 747,10 | 305,3 | 747,79 |

(1) JB. f. 1882, 96.

| Naphtalin | | Benzophenon | |
|---|---|---|---|
| 217,4° | 748,80 mm | 305,4° | 749,36 mm |
| 217,5 | 750,50 | 305,5 | 750,91 |
| 217,6 | 752,20 | 305,6 | 752,47 |
| 217,8 | 753,90 | 305,7 | 754,03 |
| 217,9 | 755,31 | 305,8 | 755,60 |
| 218,0 | 759,02 | 305,9 | 757,17 |
| 218,1 | 760,74 | 306,0 | 758,74 |
| 218,2 | 762,46 | 306,1 | 760,32 |
| 218,3 | 764,18 | 306,2 | 761,90 |
| 218,4 | 765,91 | 306,3 | 763,48 |
| 218,5 | 767,63 | 306,4 | 765,06 |

Crafts beschreibt die Vorrichtung zur Bestimmung der Dampfspannungen und Feststellung der Thermometerscale, wobei hauptsächlich darauf zu sehen ist, dafs die unteren Dampfschichten nicht überhitzt werden bei der Umhüllung einer hohen Thermometerscale. Ferner giebt Derselbe die *Correctionen*, welche an den Angaben eines *Quecksilberthermometers* vorzunehmen sind nach Anbringung der festen Punkte 100° und 218° und 306°, damit eine genaue Uebereinstimmung mit den durch ein *Wasserstoffthermometer* erhaltenen Mengen erzielt werde :

Scale von 100° bis 218°.

| Temperatur : | 100° | 110° | 120° | 130° | 140° | 150° | 160° | 170° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Correction : | 0,00 | + 0,01 | + 0,02 | + 0,07 | + 0,13 | + 0,21 | + 0,28 | + 0,29 |

| Temperatur : | 180° | 190° | 200° | 210° | 218° | 220° | 230 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Correction : | + 0,28 | + 0,25 | + 0,19 | + 0,09 | 0,00 | — 0,02 | — 0,12 |

Scale von 218° bis 306°.

| Temperatur : | 210° | 218° | 220° | 230° | 240° | 250° | 260° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Correction : | — 0,06 | 0,00 | + 0,02 | + 0,09 | + 0,15 | + 0,21 | + 0,26 |

| Temperatur : | 270° | 280° | 290° | 300° | 306° | 310° | 320° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Correction : | + 0,33 | + 0,37 | + 0,30 | + 0,15 | 0,00 | — 0,06 | — 0,31 |

Schliefslich bespricht Crafts den Einflufs der Verdampfung von Quecksilber in dem Thermometer, von Verunreinigungen des Quecksilbers, des Drucks auf das Thermometer, die *Siedepunktsbestimmung* bei der Destillation, welche keinenfalls zu rasch gehen darf, und die *Schmelzpunktsbestimmung*, für welche die Anwendung eines Flüssigkeitsbads verlangt und diejenige

eines Luftbades verworfen wird, wenn nicht so viel Substanz verfügbar ist, daſs das Thermometer unmittelbar in dieselbe eingetaucht werden kann.

R. Lenz (1) beschreibt die Anwendung des *Telephons zu Temperaturmessungen* an Orten, die der Beobachtung unzugänglich sind. Das Telephon ist ein äuſserst empfindlicher Indicator von Strömen, aber für Messung von deren Intensität nicht geeignet. Daher muſste eine Compensationsmethode benutzt werden, wobei das Telephon als Stromindicator dient.

Die Construction eines von Th. Carnelley und Th. Burton (2) beschriebenen *Pyrometers* gründet sich auf den Satz, daſs ein stetiger Wasserstrom von bekannter Temperatur in einer gewundenen Metallröhre, welche in dem Raum von zu bestimmender Temperatur liegt, eine um so gröſsere Temperaturerhöhung erfährt, je höher die Temperatur des betreffenden Raumes ist (3).

Kurz erwähnte (4) patentirte Einrichtungen an *Thermometern* und *Pyrometern* für den praktischen Gebrauch sind wenigstens zum Theil schon früher in diesen Berichten mitgetheilt worden.

Lothar Meyer (5) beschreibt einen empfindlichen *Temperaturregulator.*

U. Kreusler (6) hat einen *Thermoregulator für Leuchtgas* beschrieben, bei welchem die Regelung des Gaszuflusses durch einen Schwimmer besorgt wird statt unmittelbar durch das Quecksilber. Die Genauigkeit kann noch weiter getrieben werden durch Einschaltung eines zweiten Druckregulators, welcher nach dem bekannten Erfahrungssatze construirt ist, daſs die Ausfluſsgeschwindigkeit der Gase, zumal durch enge Röhren, mit Verlängerung der Röhre sich rasch vermindert.

(1) N. Petersb. Acad. Bull. **29**, 291 bis 298. — (2) Chem. Soc. J. 1884, **45**, 237 bis 241. — (3) Vgl. E. H. Amagat und ferner Ch. Lauth, JB. f. 1883, 114. — (4) Dingl. pol. J. **251**, 412 bis 415. — (5) Ber. 1884, 478 bis 484, mit Abbildungen. — (6) Chem. Ztg. 1884, **8**, 1321 bis 1322, mit Abbildungen; im Ausz. Ber. 1884, Ref. 515 bis 516.

E. H. von Baumhauer (1) beschreibt einen *Thermoregulator*, der auch als Registrirthermometer dienen kann.

F. Stohmann (2) weist die von Seiten Scheurer-Kestner's (3) erfolgte Bemängelung Seiner (4) *calorimetrischen Methode* zurück, nach welcher die in das feinste Pulver verwandelte Substanz mit chlorsaurem Kali gemischt verbrannt wird in einem Platincylinder, der sich in einer von Wasser umgebenen Taucherglocke befindet, worauf die durch die Verbrennung und durch die Zersetzung des chlorsauren Kali's gebildeten Gase das Wasser durchströmen und dabei ihre Wärme an dieses abgeben. Gegenüber der Kaliumchloratmethode sind die einzelnen Körper bezüglich der Umwandlung des Kohlenstoffs in Kohlensäure sehr verschieden. Alle organischen Verbindungen verbrennen leicht zu Kohlensäure, ohne Kohlenoxyd zu liefern. Holzkohle, Koks und Anthracit verhalten sich abweichend; die Verbrennungsproducte derselben enthalten stets reichliche Mengen von Kohlenoxyd.

F. Stohmann und C. von Rechenberg (5) beschreiben eingehend die *calorimetrische Methode* (6) der Verbrennung mit Kaliumchlorat und Braunstein, unter Erwähnung mancher Vervollkommnungen und Verbesserungen, welche unterdeſs von Ihnen ferner angebracht worden sind. Dieselbe wurde im Princip von Lewis Thomson erdacht und von Frankland (7) weiter angewandt. Dieselben erwähnen folgende Vorzüge der Methode : 1) Sie ist bei allen fein vertheilbaren, bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtigen organischen Verbindungen mit gröſster Leichtigkeit ausführbar. 2) Sie gestattet mit verhältniſsmäſsig groſsen Mengen von Substanz zu arbeiten. 3) Sie ermöglicht bei fast allen Substanzen eine Umwandlung derselben in die letzten Verbrennungsproducte ohne Bildung von

(1) Compt. rend. **99**, 370 bis 374; Arch. néerland. **19**, 297 bis 302. — (2) Dingl. pol. J. **252**, 73 bis 77. — (3) Bull. Soc. ind. de Mulhouse 1883, 607; Dingl. pol. J. **251**, 327, 331. — (4) JB. f. 1879, 90. — (5) Landwirthschaftl. Jahrb. 1884, 515 bis 549. — (6) JB. f. 1879, 90 und dieser JB. nächstvorstehender Artikel. — (7) JB. f. 1866, 732; f. 1879, 91.

unverbrannt bleibenden Zwischenproducten. 4) Sie sichert die vollständige Uebertragung der Wärme der Verbrennungsproducte auf das zu ihrer Aufnahme bestimmte Wasser. 5) Sie läfst eine leichte Controle der vollständigen Verbrennung zu durch Ermittelung der Menge des bei der Zersetzung des Kaliumchlorats gebildeten Kaliumchlorids und durch Sammlung und Analyse der bei der Verbrennung gebildeten Gase in dem besonders construirten Controlapparat. 6) Sie ermöglicht die calorimetrische Untersuchung einer Reihe von Substanzen, deren Wärmewerth wegen ihrer schweren Verbrennlichkeit bislang nicht hat bestimmt werden können. 7) Die anzubringenden Correctionen der unmittelbar beobachteten Werthe beruhen auf sicher ermittelten, durch den Versuch gefundenen und durch Berechnung bestätigten Fundamentalzahlen.

Berthelot (1) verwahrt sich in Bemerkungen über die *thermochemischen Werthe* gegen das Vorgehen von J. Thomsen, welcher die Beobachtungen Anderer, soweit sie mit den Seinigen nicht übereinstimmen, ohne nähere Begründung kurzweg für fehlerhaft zu erklären oder auch nachträglich Seine Werthe umzuändern pflege ohne Erwähnung der betreffenden Ergebnisse Anderer. Berthelot führt zahlreiche diefsbezügliche Belege auf und verfehlt übrigens nicht, den Forschungsergebnissen, welche J. Thomsen (2) nunmehr in bereits drei Bänden zusammengestellt hat, im Ganzen die gebührende Anerkennung zu zollen.

A. Riggenbach (3) giebt eine geschichtliche Entwickelung der Grundbegriffe bezüglich der *Fortpflanzung der Wärme*.

E. Ronkar (4) behandelt die *Wärmeleitung der Gase*. Nach Clausius (5) ist der Leitungscoëfficient proportional der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur und ferner unabhängig vom Druck, wenn das Gas nicht zu sehr zusammen-

(1) Bull. soc. chim. [2] **41**, 4 bis 12. — (2) Thermochemische Untersuchungen. Leipzig; J. A. Barth. — (3) Arch. ph. nat. [3] **12**, 207 bis 232. — (4) Belg. Acad. Bull. [3] **9**, 204 bis 210. — (5) Pogg. Ann. **115**, 1; R. Clausius, Abhandl. über die mechan. Wärmetheorie **2**, 277.

gedrückt ist, um noch als vollkommenes Gas betrachtet werden zu können, und nicht zu verdünnt ist, um bei der Rechnung den Einflufs der mittleren Weglänge der Moleküle vernachlässigen zu können. Die Unabhängigkeit vom Druck ist bewahrheitet worden besonders durch die Versuche von Stefan (1), von Kundt und Warburg (2), von Winkelmann (3) u. A. Nach den Versuchen des Letzten scheinen sich die Coëfficienten des Wachsthums mit der Temperatur wirklich dem Clausius'schen Gesetze zu nähern und geringer zu sein als die Maxwell Theorie verlangt, nach welcher sich die Gasmoleküle umgekehrt proportional der fünften Potenz der Entfernung abstofsen und die Wärmeleitung direct proportional der absoluten Temperatur sein sollte. Ronkar entwickelt nun unter der Voraussetzung der Unabhängigkeit der Wärmeleitung vom Druck das Ergebnifs : *Der Leitungscoëfficient eines Gases ist proportional der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur*, findet also das von Clausius ausgesprochene Gesetz.

A. Tuchschmid (4) hat die von H. F. Weber (5) zur Bestimmung der *inneren Wärmeleitung* dünner Flüssigkeitslamellen benutzte Methode auf dünne planparallele, möglichst grofse Platten von *Quarz*, *Kalkspath* und *Steinsalz* angewandt, die von Steeg in Homburg v. d. Höhe in einer Dicke von 0,3 bis 0,5 cm und von einem Flächeninhalt von 12 bis 15 qcm angefertigt wurden. Die untere Fläche der Krystalllamelle ruhte auf einer möglichst ebenen, circa 5 cm dicken Kupferplatte auf, während die obere Fläche von einer 3 bis 5 cm dicken Kupferplatte bedeckt war. Die Berührung zwischen der Lamelle und den Kupferplatten wurde durch eine dünne Schicht Glycerin noch erhöht. Der Verlauf der Temperatur in der oberen Kupferplatte, der mit dem Gange der Temperatur in der oberen Kry-

(1) JB. f. 1875, 55; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **72**, 69. — (2) JB. f. 1875, 54; Ann. Phys. **156**, 177 bis 211. — (3) JB. f. 1876, 78; f. 1877, 98; f. 1883, 116; Ann. Phys. [1] **157**, 497 bis 555; **159**, 177 bis 191; [2] **1**, 63 bis 72; **19**, 649 bis 691. — (4) Ann. Phys. Beibl. **8**, 490 bis 492, aus einer Sonderschrift von 48 Seiten, Aarau 1883. — (5) JB. f. 1879, 99.

stallfläche als übereinstimmend angenommen werden darf, wurde auf thermoëlektrischem Wege gemessen. In den Fällen, wo beide Kupferplatten in Anwendung kamen, wurde die untere von einem der Leitung entstammenden Wasserstrahle getroffen. Unter die Rechnung ungemein vereinfachenden Annahmen ergaben sich folgende Resultate der Messungen :

Wärmeleitungsvermögen K :

| | *Quarz* | *Kalkspath* |
|---|---|---|
| In der Richtung der Axe | $K_1 = 1{,}576$ | $K_1 = 0{,}576$ |
| Unter 45° gegen die Axe | $K_2 = 1{,}272$ | $K_2 = 0{,}518$ |
| Senkrecht zur Axe | $K_3 = 0{,}957$ | $K_3 = 0{,}472$ |

Für *Steinsalz* ist angenähert K = 0,6.

Diese Resultate bestätigen in Verbindung mit denjenigen de Senarmont's (1) den von Duchamel (2) aufgestellten Satz, dafs sich die Axen der Flächen gleicher Temperatur verhalten wie die Wurzeln aus den Leitungsvermögen nach den Axenrichtungen. Wenn auch die Ergebnisse wegen der mannigfachen die Rechnung vereinfachenden Annahmen nicht den Anspruch auf völlige Genauigkeit machen können, so stützen dieselben doch folgende Sätze : 1) Das innere Leitungsvermögen der Krystalle ist verhältnifsmäfsig sehr grofs. Der bestleitende der untersuchten Krystalle, Quarz, schliefst sich an die schlechter leitenden Metalle unmittelbar an. 2) In optisch einaxigen Krystallen pflanzt sich die Wärme von einem Punkte im Innern aus in der Weise fort, dafs die Flächen gleicher Temperatur Rotationsellipsoïde sind, deren Axe mit der Hauptaxe zusammenfällt, und deren Axenverhältnifs gleich ist dem Quotienten der Wurzeln aus dem Leitungsvermögen in der Richtung der Axe und senkrecht dazu.

F. Stenger (3) kam durch Untersuchung der *Wärmeleitungsfähigkeit des Turmalins* zu dem Schlufs, dafs die von S. P. Thompson und O. J. Lodge (4) in der Richtung der

(1) JB. f. 1847 u. 1848, 101. — (2) Daselbst 104. — (3) Ann. Phys. [2] 22, 522 bis 528. — (4) Phil. Mag. 1879 [5] 8, 18.

Hauptaxe behauptete unilaterale Leitung für Wärme, d. h. die angebliche Verschiedenheit des Leitungsvermögens in der Richtung vom analogen Pol zum antilogen von derjenigen in der entgegengesetzten, entweder nur einen sehr geringen Betrag erreiche, oder wahrscheinlicher gar nicht vorhanden sei.

G. A. Hirn (1) beschreibt ein *Actinometer*.

L. Boltzmann (2) erörtert eine von Bartoli (3) entdeckte Beziehung der *Wärmestrahlung* zum zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie.

Derselbe (4) leitet das Stefan'sche (5) Gesetz betreffend die Abhängigkeit der *Wärmestrahlung* von der Temperatur aus der elektromagnetischen Lichttheorie ab.

C. Christiansen (6) schreibt die gröfsere *Wärmeemission unebener Oberflächen* mit dem Umstande zu, dafs auffallende Strahlen zum Theil erst nach der zweiten oder dritten Reflexion die Oberfläche verlassen, und theilt einige einschlägige Versuche mit.

Nach Mac Gregor (7) wird *strahlende Wärme* von niedriger Temperatur am wenigsten durch trockene *Luft* absorbirt; die Wärmeabsorption der Luft mit 1,3 Proc. *Wassergas* liegt zwischen der Wärmeabsorption der Luft, welche 0,2 und 0,06 Proc. *ölbildendes Gas* enthält.

J. E. Keeler (8) ist durch Versuche über die *Absorption strahlender Wärme durch Kohlendioxyd* (9) zu folgenden Ergebnissen gelangt : 1) Die leuchtenden Strahlen des Spectrums werden nicht merklich absorbirt durch eine Kohlendioxydschicht von 3,4 m Länge, während diese Strahlen stark absorbirt werden durch eine Luftsäule, welche die gleiche Menge Kohlendioxyd enthält (10). 2) Wenn die Ordnung der von der strahlenden

(1) Compt. rend. 98, 324 bis 328. — (2) Ann. Phys. [2] 22, 31 bis 39. — (3) Sopra i movimenti prodotti dalla luce e dal calore, Florenz bei Le Monnier 1876. — (4) Ann. Phys. [2] 22, 291 bis 294. — (5) JB. f. 1879, 104. — (6) Ann. Phys. [2] 21, 364 bis 369. — (7) Ann. Phys. Beibl. 8, 304, aus Edinb. R. Soc. Proc. 1883, 12, 24 bis 45. — (8) Sill. Am. J. [3] 28, 190 bis 198. — (9) Vgl. H. Heine, JB. f. 1882, 115. — (10) Vgl. W. C. Röntgen, diesen JB. S. 167.

Quelle angegebenen Wellenlängen sich nach unten einer gewissen unsichtbaren Grenze nähert, so wird die Absorption durch das Gas größer und größer, entsprechend der Bildung eines Absorptionsstreifens im Ultraroth eines continuirlichen Spectrums. 3) Die Absorption ist sehr beträchtlich und kann daher nicht einer schmalen Linie, sondern vielmehr einem breiten und schweren Bande entsprechen.

W. C. Röntgen (1) hat *Luft*, *Wasserstoff*, *Kohlensäure* und namentlich *Wasserdampf* auf ihre *Absorption von Wärme* geprüft durch Messung der Größe der durch Bestrahlung im Gas erzeugten Druckänderungen (2), mit dem Ergebniß, daß der *Wasserdampf* ein relativ beträchtliches Absorptionsvermögen für ultrarothe Strahlen besitzt.

T. Stacewicz (3) ist der Proust'schen Ansicht, daß Wasserstoffgas in verschiedenen Condensationen die verschiedenen Elemente bilde und sucht darzuthun, daß wenn man bei der Condensation des *Wasserstoffs* von der *specifischen Wärme* eine bestimmte Quantität derselben subtrahirt, man neue Körper mit einer anderen specifischen Wärme erhält. Derselbe kommt ferner zu dem Schlusse, daß Magnetismus, Elektricität, Wärme und Licht nichts anderes als verdünnter Wasserstoff seien. — A. Cramer-Dolmatow (4) weist ausführlich den Unwerth der vorerwähnten Arbeit nach. — In der Entgegnung behauptet Stacewicz (5) u. A., daß dimorphe Körper auch andere Atomgewichte haben müßten, d. h. ein halbes oder ein ganzes Atomgewicht des Wasserstoffs.

De Heen (6) hat theoretische Beziehungen entwickelt zwischen dem *Ausdehnungscoëfficienten*, der inneren *Verdampfungswärme* und den *specifischen Wärmen* der Körper im flüssigen

(1) Ann. Phys. [2] [illegible], 1 bis 49 und 259 bis 298. — (2) Vgl. die entsprechenden Vorversuche von H. Heine, JB. f. 1882, 115. — (3) Russ. Zeitschr. Pharm. [illegible], 33 bis 41; 65 bis 68; 109 bis 112; 125 bis 127; 145. — (4) Daselbst [illegible], 429 bis 437; 444 bis 450; 475 bis 476. — (5) Daselbst [illegible], 498 bis 501. — (6) Belg. Acad. Bull. [3] [illegible], 210 bis 218.

und im dampfförmigen Zustand, im Anschlufs an frühere (1) Betrachtungen, welche zur Annahme einer Anziehung der Moleküle im umgekehrten Verhältnifs der siebenten Potenz der Entfernung führten. Indem als „innere" Verdampfungswärme die Verdampfungswärme nach Abzug der der äufseren Arbeit bei der Volumänderung unter normalem Druck entsprechenden Wärmemenge bezeichnet wird, drücken sich die erhaltenen Beziehungen folgendermafsen aus : Der Unterschied zwischen der specifischen Wärme im flüssigen und im gasförmigen Zustand ist gleich dem Product der inneren Verdampfungswärme durch den Ausdehnungscoëfficienten; das Ganze multiplicirt mit dem Factor 1,333 . . . . Hiernach ist ferner für den nämlichen Körper der Unterschied der specifischen Wärme im flüssigen und im gasförmigen Zustand constant und unabhängig von der Temperatur. Weiter ist die Veränderlichkeit der specifischen Wärme der Flüssigkeiten mit der Temperatur der Aenderung der latenten Wärme der chemischen Dissociation beizumessen.

J. Sperber (2) stellt als allgemeines Gesetz über die *specifische Wärme* die Formel auf $C = \frac{2\,n^2}{a\,n}$, wo n die Anzahl der Atome im Molekül, a n das Molekular-, also a das Atomgewicht bezeichnet. Die Constante im Zähler ist deshalb = 2 gesetzt, weil für $H_2O$, wo n = 3 und a n = 18 ist, die specifische Wärme C = 1 werden mufs. Die Atomwärme der meisten festen Elemente, deren Moleküle als dreiatomig angesehen werden, ist bekanntlich gleich 6. Die Abweichung der experimentellen von der berechneten specifischen Wärme rührt von der Wärme zur Vermehrung der potentiellen Energie her, welche in der Formel nicht enthalten ist.

Nach H. Fritz (3) stehen die Producte aus Atomgewicht (A) und *specifischer Wärme* (c) [Atomwärme], aus *specifischem Gewichte* (s) und specifischer Wärme (c) [relative Wärme] und

(1) JB. f. 1882, 65; f. 1883, 118. — (2) Chem. Centr. 1885, 593; „Versuch eines allgemeinen Gesetzes über die specifische Wärme", Zürich 1884. — (3) Ber. 1884, 2160 bis 2165.

aus *Schmelztemperatur* (t) und specifischer Wärme in folgender einfacher Beziehung : Ac . sc = $\sqrt[3]{tc}$. Demnach wäre das Product aus *Atomwärme* und relativer Wärme gleich der dritten Wurzel aus dem Producte der Schmelztemperatur und specifischen Wärme, wenn man die Schmelztemperaturen mit jeweiligem Abzuge von 200° vom natürlichen Nullpunkte aus rechnet. Fritz zeigt diefs durch eine Zusammenstellung derjenigen Elemente, für welche die nothwendigen Werthe vorliegen, welche in der letzten Spalte die für die specifische Wärme berechneten Werthe aufführt. — Cl. Zimmermann (1) zeigt, dafs sich auch das *Uran* dieser Regel anpafst, wenn man die von Ihm (2) beobachteten richtigen Werthe für die specifische Wärme einsetzt.

Graf von Rumford (3) beschreibt ein *Thermometergefäfs* zur Bestimmung der specifischen Wärme von flüssigen und festen Körpern.

A. Blümcke (4) bestimmte, unterstützt von Zimmermann (5), die *specifische Wärme* des *Urans* im Mittel zu 0,0280. Warum Letzterer andere als die experimentell erhaltenen Zahlen mittheile, sei Ihm vollkommen unverständlich.

E. Mallard (6) fand aus den Erwärmungs- und Abkühlungsgeschwindigkeiten eines Thermometers in einem mit Boracit gefüllten Messinggefäfs, welches auf 300° erhitzt und dann wieder abkühlen gelassen wurde, die *Umwandlungstemperatur des Boracits* aus dem doppelt brechenden Zustand in den einfach brechenden zu 265° und diese Temperatur bestätigte sich durch sorgfältige optische Beobachtungen, bei denen der Boracit in einem Gemisch von Kaliumnitrat und Natriumnitrat erhitzt wurde. Für die *specifische Wärme* des Boracits wurden nach der Mischungsmethode folgende Werthe gefunden :

(1) Ber. 1884, 2739 bis 2740. — (2) JB. f. 1882, 17. — (3) Ann. chim. phys. [6] 2, 284 bis 288. — (4) Ann. Phys. [2] 23, 173. — (5) JB. f. 1882, 17. — (6) Ann. Phys. Beibl. 8, 207 bis 208, aus Bull. Soc. Min. 1883, 6, 122 bis 129.

| Temperatur | Mittlere spec. Wärme | Aenderung für 1° |
|---|---|---|
| 150 | 0,224 | + 0,00023 |
| 220 | 0,240 | + 0,00013 |
| 252 | 0,244 | + 0,0088 ! |
| 277 | 0,266 | + 0,002 |
| 316 | 0,274 | + 0,00004 |
| 339 | 0,275 | |

Für die Umwandlungswärme des Boracits aus dem rhombischen in den regulären Zustand für die Gewichtseinheit folgt 4,77 cal. Mitscherlich (1) fand für diese Gröfse beim Schwefel bei der Umwandlung aus rhombischem in klinorhombischen 2,7 cal.

M. Bellati und R. Romanese (2) haben Ihre (3) Untersuchung über thermische Eigenschaften, insbesondere der *specifischen Wärme* und der *Umwandlungswärme* des *Silberjodids* und mehrerer *Doppelsalze* desselben vollständig dargestellt. Die erwähnte Mittheilung (3) ist durch folgende Zusammenstellung zu ergänzen :

| Substanz | AgJ-Proc. | $\vartheta$ | $\vartheta_1$ | c | $c_1$ | $\lambda$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| AgJ | 100,0 | 142° | 156,5° | 0,054389 + 0,0000372 (T + t) | 0,0577 | 6,25 |
| $Cu_2J_2$, 12 AgJ | 88,1 | 95 | 228 | 0,05382 (von 16° bis 89°) | 0,0580 | 8,31 |
| $Cu_2J_2$, 4 AgJ | 71,2 | 180 | 282 | 0,056526 + 0,0000410 (T + t) | 0,0702 | 7,95 |
| $Cu_2J_2$, 3 AgJ | 65,0 | 194 | 280 | 0,059624 + 0,0000280 (T + t) | 0,0726 | 7,74 |
| $Cu_2J_2$, 2 AgJ | 55,3 | 221 | 298 | 0,061035 + 0,0000295 (T + t) | — | 7,88 |
| $Cu_2J_2$, AgJ | 38,2 | 256 | 324 | 0,063099 + 0,0000260 (T + t) | — | 8,67 |
| $PbJ_2$, AgJ | 33,8 | 118 | 144 | 0,047458 + 0,0000026 (T + t) | 0,0567 | 2,558 |

Bestimmt man unterhalb der Transformationstemperatur die *Ausdehnung* der Körper nAgJ, $Cu_2J_2$ unter der Voraussetzung, dafs sie die mittlere zwischen nAgJ und $Cu_2J_2$ sei, so erhält man nicht mit der Erfahrung übereinstimmende Werthe, wohl

(1) JB. f. 1852, 338. — (2) Atti R. Ist. Ven. [6] 1, 1883, 27 Seiten; N. Cim. [3] 14, 187 bis 206; im Ausz. Ann. Phys. Beibl. 1882, 276, 590; 1883, 572. — (3) JB. f. 1882, 99.

aber, wenn man die Körper als Gemische von $Cu_2J_2$, AgJ und (n — 1)AgJ betrachtet. Dasselbe gilt auch für die Berechnung der Transformationswärme. Oberhalb der Transformationstemperatur gilt Obiges nicht mehr für die Ausdehnungscoëfficienten.

Ad. Blümcke (1) fand gelegentlich die *specifische Wärme verschiedener Glassorten* zwischen 0,1976 und 0,2013 schwankend.

W. Spring (2) hat die *bei der Zusammenpressung fester Körper freiwerdende Wärme* berechnet und für einen Druck von 7000 atm, wodurch eine Verkürzung um höchstens ein Zehntel der Dimensionen eintrat, sehr gering gefunden, so dafs für Eisen eine Temperaturerhöhung von allerhöchstens 40° eintreten würde. *Phoron* von dem Schmelzpunkt 28° schmolz nicht wenn es einem Druck von 7000 atm ausgesetzt wurde; ebensowenig das bei 36° schmelzende *Azoxybenzol*. Es tritt auch nicht local eine hohe Temperatur ein, denn Schiefspulver entzündete sich nicht unter einem Druck von 7000 atm. Daher ist bei Substanzen, welche sich dem Druck nicht entziehen, d. h. reiben können, die Wärmeentwickelung schwächer als man es bisher glaubte. Wenn Jannettaz (3) die oberflächliche Schmelzung eines Blocks aus Glockenmetall durch einen Druck von 6000 atm behauptete, so war ein seitliches Ausweichen des nur zwischen zwei Platten, und nicht in einer Kammer, befindlichen Metalls nicht verhindert. Daher verdanken die von Spring (4) unter Anwendung von Druck erhaltenen Verbindungen ihre Entstehung nicht der Wärme, sondern dem Drucke selbst.

A. W. Velten (5) hat die *specifische Wärme des Wassers* untersucht, und zwar sowohl nach der Mischungsmethode als auch nach der Methode des Eisschmelzens. Die Temperaturen wurden sämmtlich auf das Luftthermometer reducirt. Die Versuche nach der *Mischungsmethode* wurden mit dem Apparat und

(1) Ann. Phys. [2] **22**, 164. — (2) Ber. 1884, 1215 bis 1217; ausführlicher Bull. soc. chim. [2] **41**, 488 bis 492. — (3) Ber. 1884, 98. — (4) JB. f. 1878, 63; f. 1880, 82; f. 1883, 28 bis 30; auch dieser JB. S. 34. — (5) Ann. Phys. [2] **21**, 31 bis 64.

nach der Ausführung v. Münchhausen's (1) angestellt. Bei sämmtlichen Beobachtungen war die Anfangstemperatur des Calorimeters dieselbe wie die Zimmertemperatur, um eine Thaubildung auf dem Calorimeter zu verhindern. Aus den Einzelbeobachtungen gestaltet sich das Gesammtergebnifs über den Gang der specifischen Wärme des Wassers von 5° aufwärts folgendermafsen : Von 5 bis über 12° hinaus ein Wachsen, von 26 bis 40° eine Abnahme, also zwischen 12 und 26° ein Maximum. Von 40 bis 70° eine Zunahme, also in der Nähe von 40° ein Minimum. Ueber 100° hinaus eine Abnahme, also in der Nähe von 100° ein Maximum. Die Versuche mit dem *Eiscalorimeter* führten für die mittlere specifische Wärme zu folgenden Werthen, welche in Grammen Quecksilber ausgedrückt sind, in welcher Hinsicht Velten an einer späteren Stelle 1 Wärmeeinheit gleich 0,015791 g Quecksilber setzt :

| Zwischen $t_1$° und $t_2$° | Mittlere spec. Wärme |
|---|---|
| 7,31 und 10,87 | 0,015365 g Quecksilber |
| 10,87 „ 12,84 | 15461 „ „ |
| 12,84 „ 14,59 | 15461 „ „ |
| 12,34 „ 18,86 | 15556 „ „ |
| 14,59 „ 18,86 | 15613 „ „ |
| 18,86 „ 23,04 | 15484 „ „ |
| 18,36 „ 27,67 | 15461 „ „ |
| 23,04 „ 27,67 | 15487 „ „ |
| 27,67 „ 40,58 | 15291 „ „ |
| 40,58 „ 42,14 | 15248 „ „ |
| 42,14 „ 56,18 | 15349 „ „ |
| 56,18 „ 70,95 | 15508 „ „ |
| 70,95 „ 99,68 | 15506 „ „ |

Diese Zahlen besagen Folgendes : Zwischen 0° und 7,31° ist die mittlere specifische Wärme die gröfste, die überhaupt für ein Temperaturintervall vorkommt. Zwischen 7,31 und 10,87° ist dieselbe um mehr als $3^1/_3$ Proc. kleiner, darauf steigt sie und erreicht zwischen 14 und 27° ein Maximum. Läfst man das Mittel bei 23,04° weg, welches nur drei Beobachtungen enthält, so fallen alle Unregelmäfsigkeiten des Ganges weg; es ist :

(1) JB. f. 1877, 94.

| Zwischen $t_1^0$ und $t_2^0$ | Mittlere spec. Wärme |
|---|---|
| 12,34 und 14,59 | 0,015461 g Quecksilber |
| 12,34 „ 18,36 | 15556 „ „ |
| 14,59 „ 18,36 | 15613 „ „ |
| 18,36 „ 27,67 | 15461 „ „ |
| 27,67 „ 40,58 | 15291 „ „ |

Das Maximum mufs hiernach zwischen 15 und 20° liegen. Ueber 27° hinaus fällt die specifische Wärme und erreicht in der Gegend von 40° ein Minimum. Ueber 40° hinaus tritt wieder ein Steigen ein bis zu 100°. Velten stellt es als wahrscheinlich hin, dafs die specifische Wärme zwischen 0° und 5° noch gröfser ist als die zwischen 0° und 7,31°. Die Ergebnisse nach der Mischungsmethode werden durch die Formel ausgedrückt :

$$C_{T,t} = 1 + \frac{\alpha}{2}(T + t) + \frac{\beta}{3}(T^2 + Tt + t^2) + \frac{\gamma}{4}(T^2 + t^2)(T + t),$$

worin $\frac{\alpha}{2} = -0{,}0007312756$; $\frac{\beta}{3} = +0{,}0000079327$; $\frac{\gamma}{4} = -0{,}00000002679$ und welche von 10 bis 100° Velten's Beobachtungen, von 100 bis 180° die richtig berechneten Regnault-schen (1) darstellt. Dieselben zeigen mit den Versuchswerthen nach dem Eiscalorimeter nicht nur in dem Gang der specifischen Wärme des Wassers, sondern auch in den Zahlenwerthen selbst die beste Uebereinstimmung, wie die folgende vergleichende Zusammenstellung lehrt :

*Mittlere specifische Wärme des Wassers :*

| Nach der Mischungsmethode (Formel) | Nach dem Eiscalorimeter |
|---|---|
| 0° bis 100° = 0,01547 g Qu. | 0° bis 99,68 = 0,01547 g Qu. |
| 0 „ 70 = 1545 | 0 „ 70,95 = 1546 |
| 0 „ 40 = 1550 | 0 „ 40,58 = 1549 |
| 0 „ 27,67 = 1556 | 0 „ 27,67 = 1558 |
| 0 „ 23 = 1559 | 0 „ 23,04 = 1560 |
| 0 „ 18 = 1562 | 0 „ 18,36 = 1564 |
| 0 „ 15 = 1564 | 0 „ 14,59 = 1564 |
| 0 „ 12 = 1567 | 0 „ 12,34 = 1568 |
| 0 „ 10 = 1569 | 0 „ 10,87 = 1570 |

(1) Mémoires de l'Acad. des sciences 1847, **21**, 729; JB. f. 1847 und 1848, 86.

Es findet sich also von 10 bis zu 100° nirgend eine Abweichung, die 0,2 Proc. erreichte. — In der vorbesprochenen Untersuchung nimmt Velten Bezug auf die einschlägigen Arbeiten nach der Mischungsmethode von v. Münchhausen (1), Rowland (2), Wüllner (3), Hirn (4), Gerosa (5), Jamin und Amaury (6), Regnault (7), Baumgartner (8), Pfaundler und Platter (9); nach der Eiscalorimetermethode von Bunsen (10), Schuller und Wartha (11), Neesen (12), Henrichsen (13) sowie v. Than (14).

Ad. Blümcke (15) bestimmte gelegentlich die *specifische Wärme des Wassers* zwischen 0° und 98° zu 1,013; während Schuller und Wartha (16) dieselbe zwischen 0° und 100° zu 1,0123 fanden.

Ad. Blümcke (17) hat die *specifische Wärme wässeriger* (18) *und alkoholischer Lösungen von Metallchloriden* bestimmt, unter Anwendung des Bunsen'schen Eiscalorimeters im Wesentlichen in der von Schuller und Wartha (19) angegebenen Zusammenstellung. Die Lösungen wurden eingeschlossen in Glashüllen von bürettenähnlicher Form und in einem Bunsen'schen Heizgefäfs durch Wasserdampf von im Mittel 98° erhitzt. Die *specifischen Gewichte* wurden mit der Mohr'schen Wage bestimmt und beziehen sich auf Wasser von 15° als Einheit. In den

(1) Ann. Phys. 1877 [2] **1**, 373; JB. f. 1877, 94. — (2) Amer. Acad. Proc. 1879; JB. f. 1880, 90. — (3) Ann. Phys. 1880 [2] **10**, 289; JB. f. 1880, 91. — (4) Compt. rend. 1870, **70**, 592 u. 831; JB. f. 1870, 88. — (5) Atti della R. Accademia dei Lincei 1881 [3] **10**, 75. — (6) JB. f. 1869, 92. — (7) Ann. chim. phys. 1840 [2] **73**, 35; Mémoires de l'Acad. des sciences 1847, **21**, 729; JB. f. 1847 u. 1848, 86; Compt. rend. 1870, **70**, 665. — (8) Ann. Phys. 1879 [2] **8**, 648; JB. f. 1879, 93. — (9) Daselbst 1870, **141**, 537; JB. f. 1869, 92. — (10) Daselbst 1870, **141**, 1; JB. f. 1870, 79; f. 1877, 105. — (11) Daselbst 1877 [2] **2**, 359; JB. f. 1877, 105. — (12) Daselbst 1883 [2] **18**, 369; JB. f. 1883, 121. — (13) Daselbst 1879 [2] **8**, 83; JB. f. 1879, 91. — (14) Daselbst 1881 [2] **14**, 399; JB. f. 1881, 1077. — (15) Daselbst [2] **23**, 165. — (16) Daselbst 1877 [2] **2**, 359; JB. f. 1877, 105. — (17) Daselbst [2] **23**, 161 bis 173. — (18) Vgl. Person, JB. f. 1851, 55; Thomsen, JB. f. 1870, 95; Winkelmann, JB. f. 1873, 61; Marignac, JB. f. 1876, 68; Pagliani, JB. f. 1882, 106. — (19) JB. f. 1876, 59.

nachstehenden Tabellen bedeutet p den Salzgehalt in Gew.-Proc. bezogen auf 100 Thle. der Lösung; n die Anzahl der Moleküle des Lösungsmittels, welche auf ein Molekül Salz kommen; c die specifischen Wärmen auf die Masseneinheit bezogen; die berechneten Werthe sind unter der Voraussetzung erhalten, daſs sich das Salz in gewöhnlichem Zustand nicht chemisch an das Lösungsmittel gebunden in der Lösung befindet, wobei als Werthe für die specifischen Wärmen der festen Salze die Regnault'schen zu Grunde gelegt und nur das fehlende *specifische Gewicht des wasserfreien Eisenchlorids* zu 0,145 bestimmt wurde; M ist das Molekulargewicht des Salzes, m dasjenige des Lösungsmittels, $\gamma$ die specifische Wärme des Lösungsmittels; daher c (M + mn) die Molekularwärme der Lösung und $\gamma$mn diejenige des jedesmal in ihr enthaltenen Lösungsmittels; $\alpha$ = c (M + mn) — $\gamma$mn.

| p | n | c beob. | c ber. | M + mn | c(M + mn) | mn$\gamma$ | $\alpha$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | *Wässerige Lösungen:* | | | | |
| | | | **Natriumchlorid NaCl** | | | | |
| 4,76 | 65,0 | 0,958 | 0,975 | 1228,5 | 1176,9 | 1182,2 | — 8,3 |
| 9,12 | 32,4 | 0,912 | 0,940 | 641,7 | 585,2 | 590,8 | — 5,6 |
| 13,13 | 21,8 | 0,877 | 0,908 | 450,9 | 395,5 | 397,5 | — 2,0 |
| 16,82 | 16,1 | 0,852 | 0,879 | 348,3 | 296,8 | 293,6 | + 3,2 |
| 23,02 | 10,9 | 0,811 | 0,829 | 254,7 | 206,6 | 198,8 | + 7,8 |
| | | | **Baryumchlorid $BaCl_2$** | | | | |
| 5,12 | 213,9 | 0,951 | 0,966 | 4058,2 | 3859,3 | 3900,3 | — 41,0 |
| 9,92 | 104,9 | 0,898 | 0,921 | 2096,2 | 1882,4 | 1912,7 | — 30,3 |
| 14,85 | 66,3 | 0,842 | 0,876 | 1401,4 | 1180,0 | 1209,0 | — 29,0 |
| 20,23 | 45,6 | 0,781 | 0,826 | 1028,8 | 803,5 | 831,5 | — 28,0 |
| 23,80 | 37,0 | 0,754 | 0,796 | 874,0 | 659,0 | 674,7 | — 15,7 |
| | | | **Quecksilberchlorid $HgCl_2$** | | | | |
| 1,02 | 1461,0 | 1,003 | 1,010 | 26298,0 | 26647,7 | 26639,9 | + 7,8 |
| 2,07 | 712,8 | 0,988 | 0,993 | 18092,4 | 12869,8 | 12988,1 | — 118,3 |
| 3,30 | 458,0 | 0,961 | 0,993 | 8514,0 | 8182,9 | 8351,2 | — 168,3 |
| | | | **Manganchlorür $MnCl_2$** | | | | |
| 10,07 | 62,5 | 0,891 | 0,925 | 1251,0 | 1114,6 | 1139,6 | — 25,0 |
| 20,02 | 27,6 | 0,810 | 0,839 | 628,8 | 509,3 | 509,3 | ± 0 |
| 30,06 | 16,3 | 0,733 | 0,751 | 419,4 | 307,4 | 297,2 | + 10,2 |
| 40,24 | 10,4 | 0,668 | 0,663 | 313,2 | 209,2 | 189,6 | + 19,6 |
| 49,97 | 7,0 | 0,608 | 0,578 | 252,0 | 153,2 | 127,6 | + 25,6 |

| p | n | c beob. | c ber. | M + mn | c(M + mn) | mnγ | α |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | **Zinkchlorid $ZnCl_2$** | | | | |
| 4,7 | 152,8 | 0,972 | 0,972 | 2886,4 | 2805,6 | 2786,2 | + 19,4 |
| 24,1 | 23,8 | 0,805 | 0,802 | 564,4 | 454,8 | 434,0 | + 20,8 |
| 38,5 | 12,3 | 0,685 | 0,680 | 357,4 | 244,8 | 224,3 | + 20,5 |
| 58,5 | 5,4 | 0,514 | 0,500 | 233,2 | 119,9 | 98,3 | + 21,6 |
| 68,5 | 3,6 | 0,437 | 0,417 | 200,8 | 87,7 | 65,6 | + 22,1 |
| | | | **Eisenchlorid $Fe_2Cl_6$** | | | | |
| 20,00 | 72,2 | 0,813 | 0,839 | 1624,6 | 1320,8 | 1316,5 | + 4,3 |
| 28,88 | 44,6 | 0,745 | 0,762 | 1127,8 | 840,2 | 813,2 | + 27,0 |
| 43,56 | 23,4 | 0,670 | 0,634 | 738,2 | 494,6 | 418,7 | + 75,9 |
| | | | *Alkoholische Lösungen:* | | | | |
| | | | **Quecksilberchlorid $HgCl_2$** | | | | |
| 3,12 | 183,7 | 0,667 | 0,664 | 8684,5 | 5792,5 | 5756,4 | + 36,1 |
| 5,94 | 93,8 | 0,652 | 0,646 | 4566,8 | 2977,7 | 2934,0 | + 43,7 |
| 9,87 | 54,3 | 0,632 | 0,622 | 2757,9 | 1743,0 | 1698,5 | + 44,5 |
| 14,05 | 36,2 | 0,612 | 0,597 | 1929,0 | 1180,5 | 1132,4 | + 48,1 |
| 17,26 | 27,0 | 0,595 | 0,572 | 1507,6 | 897,0 | 844,6 | + 52,4 |
| | | | **Manganchlorür $MnCl_2$** | | | | |
| 5,35 | 48,5 | 0,667 | 0,654 | 2347,3 | 1565,6 | 1517,1 | + 48,4 |
| 10,48 | 28,6 | 0,654 | 0,627 | 1306,9 | 854,7 | 806,5 | + 48,2 |
| 15,12 | 15,4 | 0,640 | 0,601 | 831,3 | 532,0 | 481,3 | + 50,7 |
| 21,48 | 10,1 | 0,626 | 0,567 | 588,6 | 368,5 | 315,9 | + 52,6 |
| 25,99 | 7,8 | 0,615 | 0,543 | 483,2 | 297,3 | 244,8 | + 53,3 |
| | | | **Zinkchlorid $ZnCl_2$** | | | | |
| 3,55 | 31,8 | 0,625 | 0,636 | 1592,4 | 995,3 | 994,8 | + 0,5 |
| 20,12 | 11,8 | 0,557 | 573 | 676,4 | 376,7 | 369,1 | + 7,6 |
| 30,89 | 6,6 | 0,493 | 510 | 438,3 | 216,1 | 206,4 | + 9,7 |
| 40,40 | 4,4 | 0,448 | 462 | 337,5 | 151,2 | 137,6 | + 13,6 |
| 44,20 | 3,7 | 0,428 | 441 | 305,5 | 130,7 | 115,7 | + 15,0 |
| | | | **Eisenchlorid $Fe_2Cl_6$** | | | | |
| 5,12 | 131,5 | 0,658 | 0,655 | 6347,7 | 4176,8 | 4113,5 | + 63,3 |
| 10,00 | 63,9 | 0,635 | 0,629 | 3251,6 | 2064,8 | 1998,9 | + 65,9 |
| 14,30 | 42,5 | 0,618 | 0,606 | 2271,5 | 1403,8 | 1329,5 | + 74,3 |
| 22,00 | 25,2 | 0,584 | 0,565 | 1479,2 | 863,8 | 788,3 | + 75,5 |
| 32,10 | 15,0 | 0,538 | 0,510 | 1012,0 | 545,5 | 469,2 | + 76,3 |

Th. Carnelley und L. T. O'Shea (1) haben nach dem früher von Carnelley (2) beschriebenen Verfahren die *Schmelzpunkte* gewisser unorganischer Substanzen bestimmt :

| Substanz | Schmelzpunkt |
|---|---|
| Kupferjodür $Cu_2J_2$ . . . . . . | 628° |
| Thalliumoxyd $Tl_2O_3$ . . . . . . | 759 |
| Kaliumbromat $KBrO_3$ . . . . . . | 434 |
| Natriumsuperchlorat $NaClO_4$ . . . . | 482 |
| Silbersuperchlorat $AgClO_4$ . . . . . | 486 |
| Thalliumsuperchlorat $TlClO_4$ . . . . | 501 |
| Baryumsuperchlorat $Ba(ClO_4)_2$ . . . . | 505 |
| ($AgJ$, $Ag_2Br_2$, $Ag_2Cl_2$) . . . . . . | 383 |
| ($AgJ$, $AgBr$, $AgCl$) . . . . . . | 331 |
| ($Ag_2J_2$, $AgBr$, $AgCl$) . . . . . . | 326 |
| ($Ag_3J_3$, $AgBr$, $AgCl$) . . . . . . | 354 |
| ($Ag_4J_4$, $AgBr$, $AgCl$) . . . . . . | 380 |
| ($AgJ$, $PbJ_2$) . . . . . . . . | 350 |
| ($AgJ$, $Cu_2J_2$) . . . . . . . | 514 |
| (2 $AgJ$, $Cu_2J_2$) . . . . . . . | 496 |
| (3 $AgJ$, $Cu_2J_2$) . . . . . . . | 494 |
| (4 $AgJ$, $Cu_2J_2$) . . . . . . . | 493 |
| (12 $AgJ$, $Cu_2J_2$) . . . . . . . | 514 |

W. A. Tilden (1) hat die *Schmelzpunkte von wasserhaltigen Salzen* bestimmt in Hinsicht auf die Beziehungen derselben zur Löslichkeit. Die Beobachtungen sind nicht sehr genau, hauptsächlich weil manche Salze sich theilen in ein Gemenge eines festen, weniger Krystallwasser enthaltenden Körpers mit einer Flüssigkeit und die Temperatur, bei welcher dies geschieht, zuweilen schwer zu beobachten ist. Die in der folgenden Tabelle mit D bezeichneten Salze geben ihr Wasser ab ohne zu schmelzen.

(1) Chem. Soc. J. 1884, **45**, 409 bis 410. — (2) JB. f. 1876, 30; Chem. Soc. J. **1**, 489 bis 509; vgl. auch JB. f. 1879, 58; Chem. Soc. J. **35**, 563 bis 567. — (3) Chem. Soc. J. 1884, **45**, 266 bis 270.

| Einfache *Sulfate* | Schmelzpunkt | *Doppelsulfate* | Schmelzpunkt |
|---|---|---|---|
| $MgSO_4$, $7H_2O$ | 70° | $KAl(SO_4)_2$, $12H_2O$ | 84,5° |
| $ZnSO_4$, $7H_4O$ | 50° | $NH_4Al(SO_4)_2$, $12H_2O$ | 92° |
| $CoSO_4$, $7H_2O$ | 96 bis 98° | $NaAl(SO_4)_2$, $12H_2O$ | 61° |
| $NiSO_4$, $7H_2O$ | 98 bis 100° | $RbAl(SO_4)_2$, $12H_2O$ | 99° |
| $FeSO_4$, $7H_2O$ | 64° | $CsAl(SO_4)_2$, $12H_2O$ | 105 bis 106° |
| $MnSO_4$, $5H_2O$ | 54° | $KCr(SO_4)_2$, $12H_2O$ | 89° |
| $CdSO_4$, $^8/_3H_2O$ | D | $Co(NH_4)_2(SO_4)_2$, $6H_2O$ | D |
| $CuSO_4$, $5H_2O$ | D | $Ni(NH_4)_2(SO_4)_2$, $6H_2O$ | D |
| $Al_2(SO_4)_3$, $18H_2O$ | D | $NiK_2(SO_4)_2$, $6H_2O$ | D |
| $Na_2SO_4$, $10H_2O$ | 34° | $MgK_2(SO_4)_2$, $6H_2O$ | D |
| | | $Mg(NH_4)_2(SO_4)_2$, $6H_2O$ | D |

*Chromate :*

| | |
|---|---|
| $Na_2CrO_4$, $10H_2O$ (Berthelot) | 23° |

*Arseniate :*

| | |
|---|---|
| $Na_2HAsO_4$, $12H_2O$ | 28° |

*Phosphate :*

| | |
|---|---|
| $Na_2HPO_4$, $12H_2O$ | 35° |
| $KH_2PO_4$ (wasserfrei) | 96° |

*Chloride :*

| | |
|---|---|
| $BaCl_2$, $2H_2O$ | D |
| $SrCl_2$, $6H_2O$ | 112° |
| $CaCl_2$, $6H_2O$ | 28° |

*Carbonate :*

| | |
|---|---|
| $Na_2CO_3$, $10H_2O$ | 34° |

*Oxalate :*

| | |
|---|---|
| $H_2C_2O_4$, $2H_2O$ | 98,5° |
| $(NH_4)_2C_2O_4$, $H_2O$ | D |

*Acetate :*

| | |
|---|---|
| $NaC_2H_3O_2$, $H_2O$ | 58,5° |
| $Cu(C_2H_3O_2)_2$, $H_2O$ | D |

*Borate :*

| | |
|---|---|
| $Na_2H_2B_4O_8$, $9H_2O$ | 75,5° |

*Thiosulfate :*

| | |
|---|---|
| $Na_2S_2O_3$, $5H_2O$ | 48,5° |

*Nitrate :*

| | | |
|---|---|---|
| $Ca(NO_3)_2$, $4H_2O$ | (Ordway) | 44° |
| $Mg(NO_3)_2$, $6H_2O$ | „ | 90° |
| $Ni(NO_3)_2$, $6H_2O$ | „ | 56,7° |
| $Cd(NO_3)_2$, $4H_2O$ | „ | 59,5° |
| $Zn(NO_3)_2$, $6H_2O$ | „ | 36,4° |
| $Mn(NO_3)_2$, $6H_2O$ | „ | 25,8° |
| $Ca(NO_3)_2$, $6H_2O$ | „ | 26,4° |
| $Cu(NO_3)_2$, $3H_2O$ | „ | 114,5° |

Die obigen Temperaturen der beginnenden Schmelzung sind in manchen Fällen die Temperaturen des Wendepunkts der Löslichkeitscurve, so bei Natriumsulfat und ähnlich bei Natriumcarbonat und -chromat, ferner bei Mangano-, Ferro- und anderen Sulfaten. Salze wie Natriumsulfat und -phosphat, welche in ihrem Krystallwasser schmelzen, sind bei der nämlichen Temperatur mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Die allein unter einander vergleichbaren isomorphen Salze von gleichem Krystallwassergehalt stehen hinsichtlich der Löslichkeit und Schmelzbarkeit in der nämlichen Ordnung bei allen Temperaturen unterhalb des Temperaturpunktes der Schmelzung oder der Dis-

sociation des Hydrates, wie folgende Beispiele lehren, bei welchen die Löslichkeit das Gewicht des krystallisirten Salzes in 100 Thln. Wasser angiebt :

| Salzhydrat | Schmelzpunkt | Löslichkeit bei | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| *Sulfate* : | | 0° | 40° | 50° | |
| Zink- | 50° | 115,2 | 224 | 263,8 | |
| Magnesium- | 70° | 72,4 | 178 | 212,6 (bei 49°) | |
| *Alaune* : | | 0° | 17° | 20° | 50° |
| Natrium- | 61° | 110 | — | — | — |
| Kalium- | 84,5° | 3,9 | — | 15,13 | 44,11 |
| Rubidium- | 99° | — | 2,27 [1]) | — | — |
| Cäsium- | 105 bis 106° | — | 0,619 [1]) | — | — |
| *Natrium*- | | 0° | 30° | | |
| Arseniat | 28° | 17,2 | 140,7 (bei 21°) | | |
| Phosphat | 36° | 6,5 | 27,2 | | |
| *Chloride* : | | 0° | 40° | | |
| Calcium- | 28° | 165,7 | 7141,0 | | |
| Strontium- | 112° | 106,2 | 205,8 | | |

1) J. Redtenbacher, JB. f. 1865, 704.

K. Olzewski (1) hat die *Erstarrungstemperatur* einiger Gase und Flüssigkeiten bestimmt, welche Faraday im festen Aggregatzustande nicht erhalten hatte, weil Er über die dazu nöthige niedrige Temperatur nicht verfügte. Als Erkältungsmittel diente *flüssiges Aethylen*, dessen Temperatur unter Anwendung einer Saugpumpe je nach Bedarf bis auf —139° herabsank und an einem Wasserstoffthermometer gemessen wurde. Tritt *Chlor* in eine Glasröhre ein, welche in flüssiges, bei gewöhnlichem Drucke bis auf —102° erkaltetes Aethylen eingetaucht ist, so bildet sich alsbald eine orangegelbe Flüssigkeit, in welcher sich gelbe Krystalle ausscheiden. Setzt man die Temperatur noch um einige Grade herab, so gefriert die ganze

(1) Monatsh. Chem. 5, 127 bis 128.

Flüssigkeit zu einer gelben krystallinischen Masse. Somit liegt die Erstarrunsgtemperatur des Chlors bei — 102°. *Chlorwasserstoff* bildet bei — 102° eine farblose Flüssigkeit und erstarrt bei — 115,7° zu einer weifsen krystallinischen Masse, welche bei — 112,5° wieder zu schmelzen beginnt. *Arsenwasserstoff* war bei — 102° eine farblose Flüssigkeit, bildete bei — 118,9° eine weifse krystallinische Masse und schmolz wieder bei — 113,5°. Wurde die Temperatur des Aethylens durch Hinzugiefsen von Aether bis auf — 54,8° erhöht, so begann der Arsenwasserstoff zu sieden. *Fluorsilicium* erstarrte in der bis auf — 102° erkalteten Glasröhre zu einer weifsen amorphen Masse, welche bei Erhöhung der Temperatur langsam verdampfte, ohne vorher eine Flüssigkeit zu bilden. Von Alkohol und Wasser befreiter *Aethyläther* erstarrte bei — 129° zu einer weifsen krystallinischen Masse, welche sich bei — 117,4° wieder in eine Flüssigkeit verwandelte. Reiner *Amylalkohol* vom Siedepunkt 131,6° bildete bei — 102° eine ölartige Flüssigkeit, war bei — 115° noch butterartig weich und gefror erst vollständig bei — 134° zu einem harten halbdurchsichtigen amorphen Körper.

E. J. Mills (1) sucht auf dem Wege der Rechnung Beziehungen der *Schmelzpunkte* und der *Siedepunkte* zu der chemischen *Zusammensetzung* zu erlangen, indem Er im Anschlufs an Seine (2) früheren Betrachtungen die uns bekannte Materie als eine Art von Bewegung auffafst und die Wärme als ein chemisches Reagens.

F. Krafft (3) betrachtet den *Erstarrungspunkt* als einen vollkommen bezeichnenden Vergleichungspunkt, da die *normalen Kohlenwasserstoffe der Methanreihe* bei dem Schmelzpunkte nahezu gleiches specifisches Gewicht besitzen, wie folgende weitere (4) Bestimmungen lehren an neu dargestellten Verbindungen :

(1) Phil. Mag. [5] **17**, 173 bis 187. — (2) JB. f. 1876, 9; Phil. Mag. [5] **1**, 1 bis 16. — (3) Arch. ph. nat. [3] **12**, 505 bis 507. — (4) JB. f. 1882, 43 bis 45.

| Name | Formel | Spec. Gew. beim Schmelzpunkt |
|---|---|---|
| Undecan | $C_{11}H_{24}$ | $d_{-26,5} = 0{,}7745$ |
| Pentadecan | $C_{15}H_{32}$ | $d_{+10} = 0{,}7758$ |
| Nonadecan | $C_{19}H_{40}$ | $d_{32} = 0{,}7774$ |
| Tricosan | $C_{23}H_{48}$ | $d_{47,7} = 0{,}7785$ |
| Heptacosan | $C_{27}H_{56}$ | $d_{59,5} = 0{,}7796$ |
| Hentriacontan | $C_{31}H_{64}$ | $d_{68,1} = 0{,}7808$ |
| Pentatriacontan | $C_{35}H_{72}$ | $d_{74,7} = 0{,}7816.$ |

W. Ramsay und S. Young (1) haben nach einem neuen Verfahren Versuche über den Einfluſs des *Drucks auf die Temperatur der Verflüchtigung fester Körper* angestellt zur Bestimmung der höchsten Temperatur, welche ein fester Körper bei gegebenem Druck annehmen kann. Diese Versuche erstrecken sich auf *Eis*, *Essigsäure*, *Benzol*, *Naphtalin*, *Campher* und sind deren Ergebnisse in Tabellen und Curven mitgetheilt, aus welchen der Schluſs gezogen wird, daſs die höchste von einem festen Körper mit freier Verdampfungsoberfläche erreichbare Temperatur gleich derjenigen ist, bei welcher sein Dampfdruck gleich dem Gasdruck ist, welchem derselbe während der Destillation ausgesetzt ist.

W. Ramsay und S. Young (2) versuchten den Nachweis, daſs die *Dampfspannung* eines Körpers im festen Zustand bei einer gegebenen Temperatur geringer ist als im flüssigen bei der nämlichen Temperatur, und zwar am Campher, am Benzol, an der Essigsäure und am Wasser. Sie fanden, daſs die Spannungscurven des *Camphers* in der Nähe des Schmelzpunktes beträchtliche Unregelmäſsigkeiten boten. Aus den Dampfspannungen des *Benzols* und der *Essigsäure* seien folgende, theils für den festen, theils für den flüssigen Zustand geltende hervorgehoben :

(1) Phil. Trans. R. Soc. 1884, 37 bis 48. — (2) Phil. Trans. R. S. 1884, 461 bis 478, nebst Curventafeln und Abbildungen von Apparaten.

Dampfspannungen der *Essigsäure*:

| Versuchsreihe | Temperatur | Druck | Zustand |
|---|---|---|---|
| I. | 22,4° | 12,9 mm | flüssig |
| | 16,6 | 8,7 | " |
| | 13,2 | 6,9 | fest |
| | 5,4 | 3,5 | " |
| II. | 16,75 | 10,45 | flüssig |
| | 15,6 | 9,15 | " |
| | 15,4 | 8,75 | fest |
| III. | 14,2 | 8,3 | flüssig |
| | 12,2 | 6,05 | fest |
| | 8,4 | 4,25 | " |
| IV. | 10,70 | 6,75 | flüssig |
| | 9,70 | 6,20 | " |
| | 8,72 | 4,60 | fest |
| | 8,58 | 5,95 | flüssig |
| VII. | 4,70 | 4,75 | flüssig |
| | 2,72 | 4,00 | " |
| | 11,39 | 5,75 | fest |
| | 8,40 | 4,65 | " |
| VIII. | 19,20 | 11,05 | flüssig |
| | 17,00 | 9,75 | " |
| | 16,41 | 9,45 | fest |
| | 16,32 | 9,15 | " |
| | 15,6 | 8,55 | " |
| | 14,9 | 8,55 | flüssig |
| | 14,85 | 8,00 | fest |

Dampfspannungen des *Benzols*:

| Temperatur (corr.) | Druck (beob.) | Druck (corr.) | Zustand |
|---|---|---|---|
| 4,46° | 34,15 mm | 34,05 mm | flüssig |
| 4,08 | 33,45 | 33,35 | " |
| 4,01 | 32,50 | 32,40 | " |
| 3,60 | 32,65 | 32,55 | " |
| 3,00 | 31,50 | 31,40 | fest |
| 2,98 | 32,00 | 31,90 | flüssig |
| 2,60 | 30,00 | 29,90 | fest |
| 1,20 | 27,40 | 27,30 | " |
| 0,90 | 26,80 | 26,70 | " |

Auch die Curven der Dampfspannungen des *Wassers* im festen und flüssigen Zustand unterhalb des Schmelzpunkts wurden ganz verschieden gefunden.

W. Moon (1) berechnet das *Verhältnifs der specifischen Wärme der Luft bei constantem Druck zu derjenigen bei constanten Volum,* ohne Voraussetzung der Kenntnifs der letzteren, aus der der Ausdehnung durch eine gewisse Temperaturerhöhung entsprechenden Zusammendrückungsarbeit zu 1,41.

Berthelot und Vieille (2) haben die *Wärmecapacität* bei constantem Volum *gasförmiger Elemente* sowie des *Wasserdampfs* und des *Kohlendioxyds bei sehr hohen Temperaturen* abgeleitet aus den bei der Detonation gewisser Gasmischungen entstehenden und gemessenen Drucken, aus welchen die Temperaturen erschlossen werden, und den Wärmeentwickelungen. Zunächst wurde *Cyan* verbrannt durch eine Menge von Sauerstoff, welche es geradezu umwandelte in Kohlenoxyd und Stickstoff, welche beiden letzteren Gase bei jeder Temperatur nahezu die gleiche specifische Wärme haben nach Versuchen von Mallard und Le Châtelier (3) und denjenigen von Vieille (4). Die aus den nachfolgenden Bestimmungen abgeleiteten Wärmecapacitäten beziehen sich auf das Normalvolum von 22,32 Liter bei 0° und 760 mm, sind also Molekularwärmen.

| Mischung | Druck atm | Wärme-entwickelung cal | Temperatur | Wärmecapacität | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | gesammte | für $N_2$ u. CO |
| $C_2N_2 + O_2$ . . | 25,11 | 126500 | 4394° | 28,81 | 9,60 |
| $C_2N_2 + O_2 + 1^1/_2 N_2$ | 20,67 | 126500 | 4024 | 31,46 | 8,39 |
| $C_2N_2 + O_2 + 2 N_2$ . | 15,26 | 126500 | 3191 | 39,67 | 7,93 |
| $C_2N_2 + O_2 + {}^{79}/_{21} N_2$ | 11,78 | 126500 | 2810 | 45,05 | 6,67 |
| $C_2N_2 + 2 NO$ . . | 23,34 | 169800 | 4309 | 39,39 | 9,85 |
| $C_2N_2 + 2 N_2O$ . . | 26,02 | 168400 | 3993 | 42,17 | 8,43 |

Hiernach wächst die Wärmecapacität rasch mit der Temperatur und zwar für gleiche Volume nach der empirischen Formel $6,7 + 0,0016\,(t - 2800)$ :

(1) Phil. Mag. [5] **19**, 372 bis 373. — (2) Compt. rend. **99**, 770 bis 775, 852 bis 858; Bull. soc. chim. [2] **41**, 561, 566. — (3) JB. f. 1881 1089. — (4) Daselbst 1883, 138.

| Temperatur | berechnet | gefunden |
|---|---|---|
| 2800° | 6,7 | 6,7 |
| 3200 | 7,3 | 7,9 |
| 4000 | 8,6 | 8,4 |
| 4400 | 9,3 | 9,6. |

Diese Zahlen drücken bei hohen Temperaturen und bei constantem Volum die *Molekularwärme* der einfachen Gase aus, wie *Stickstoff* $N_2$, *Wasserstoff* $H_2$, *Sauerstoff* $O_2$, und diejenige des *Kohlenoxyds* CO. Für die nämlichen Elemente fanden Mallard und Le Châtelier (1) durch eine ganz verschiedene Art der Druckmessung die *Molekularwärme* zwischen 0° und 2000° zu 7,5, wonach ebenfalls die *Wärmecapacität* bei hohen Temperaturen gröfser ist. Da dieselbe gegen 0° zu 4,8 bestimmt ist, so würde sich die mittlere Wärmecapacität der einfachen Gase ungefähr verdoppeln, indem man von 0° bis zu 4500° geht. Bis zu 1600° scheint die Wärmecapacität constant zu bleiben oder nur unmerklich zu wachsen. Die scheinbare Wärmecapacität des *Wasserdampfs*, welche selbst die Dissocicationswärme in sich schliefst, wird aus folgender Zusammenstellung ersichtlich, für welche die Werthe für den Wasserdampf erhalten wurden durch Abzug der nach der Formel 4,75 + 0,0016 (T — 1600) berechneten Werthe des Stickstoffs von der Gesammtwärmecapacität :

| Mischung | Temperatur | Mittlere Wärmecapacität zwischen 0° u. T° | | |
|---|---|---|---|---|
| | | gesammte | des Stickstoffs | von $H_2O$ |
| $H_2 + O$ . . . . | 3240° | 18,12 | — | 18,12 |
| $H_2 + O$ . . . . | 2860 | 20,52 | 1,69 | 18,83 |
| $H_2 + O$ . . . . | 2543 | 23,08 | 6,26 | 16,82 |
| $H_2 + O$ . . . . | 2180 | 26,93 | 11,36 | 15,57 |
| $H_2 + O$ . . . . | 1798 | 32,05 | 15,21 | 16,84 |
| $H_2 + N_2O$ . . . | 3133 | 25,09 | 7,20 | 17,89 |
| $H_2 + N_2O + N$ . | 2601 | 30,60 | 12,70 | 17,90 |

Hiernach entspricht die mittlere Molekularwärme des Wasserdampfs der Formel 16,2 + 0,0019 (T — 2000). In gleicher Weise er-

(1) JB. f. 1881, 1089.

giebt sich die Wärmecapacität des *Kohlendioxyds* in folgender Zusammenstellung :

| Mischung | Temperatur | Mittlere Wärmecapacität gesammte | des Stickstoffs | von $CO_2$ |
|---|---|---|---|---|
| $CO + O$ . . . | 3384° | 20,40 | — | 20,40 |
| $CO + O + N$ . . | 2840 | 24,02 | 3,86 | 20,66 |
| $CO + O + N_2$ . . | 2548 | 26,69 | 6,27 | 20,42 |
| $CO + O + N_3$ . . | 1807 | 37,47 | 12,67 | 24,80 |
| $C_2N_2 + O_4$ . . | 4862 | 54,00 | 10,00 | 22,0 . 2 |
| $C_2N_2 + O_4$ . . | 4082 | 64,31 | 17,50 | 23,4 . 2 |
| $C_2N_2 + 4N_2O$ . . | 3972 | 86,71 | 42,70 | 22,0 . 2 |

E. Wiedemann (1) nimmt Seine (2) Methode der Bestimmung der *Ausdehnung fester Körper* gegen den von Schiff (3) erhobenen Einwand einer Fehlerquelle in Schutz.

D. Mendelejeff (4) findet einen allgemeinen Ausdruck für die *Wärmeausdehnung aller Flüssigkeiten* annähernd in der Formel $V = \frac{1}{1 - kt}$. — P. D. Heen (5) sieht hierin einen besonderen Fall einer früher von Ihm (6) gegebenen Formel.

Nach Ch. Tomlinson (7) hat die seit Jahrhunderten wiederholt beobachtete Thatsache, daſs *Wasser*, welches in einem Gefäſs in ein Bad von siedendem Wasser eintaucht, nicht zum *Sieden* gelangt, sondern in seiner Temperatur um mehrere Grade unter dem Siedepunkt bleibt, seinen Grund in der Verdampfung von Wasser. Wird das in einer Röhre eingetauchte Wasser mit Olivenöl oder Cajuputöl überschichtet, so steigt die Temperatur auf diejenige des Wasserbades und Dampfblasen entweichen von der Oberfläche durch das Oel. Senkt man das Thermometer durch das Oel in die Röhre, so entwickeln sich Dampfblasen von der Kugel und dem Stiel des Thermometers aus, worin nun Tomlinson die Wirkung eines Nucleus (8) erblickt.

(1) Ann. Chem. **225**, 263. — (2) JB. f. 1882, 37. — (3) Ann. Chem. **223**, 247. — (4) Chem. Soc. J. 1884, **45**, 126 bis 135. — (5) Chem. Soc. J. 1884, **45**, 408 bis 409. — (6) Bulletin of the Royal Academy of Sciences. Brussels 1882, 528. — (7) Lond. R. Soc. Proc. 1884, **37**, 113 bis 114. — (8) Vgl. JB. f. 1870, 44.

G. W. A. Kahlbaum (1) hat Seine (2) Arbeit über die *Abhängigkeit der Siedetemperatur vom Luftdruck* zum vorläufigen Ende geführt. Der für die Versuche benutzte Apparat war so eingerichtet, dafs für einen gegebenen Druck die Siedetemperatur bestimmt wurde. Das Siedegefäfs bestand aus einer Platinblase von 300 ccm Inhalt, welche in jedem Falle mit 120 ccm Flüssigkeit beschickt wurde. Der Siedepunkt wird durch das Material des Gefäfses mitunter sehr stark beeinflufst. Die Ablesungen erfolgten nach dem Uebergang von 60 ccm Flüssigkeit. Durch ein in die Siedeflüssigkeit eintauchendes Capillarrohr strich Luft in möglichster Gleichmäfsigkeit. Auf den Siedepunkt ist die Gröfse der Luftzufuhr von bedeutendem Einflufs; gelang es doch einmal, durch starkes Durchblasen von Luft den Siedepunkt des *Chinolins* für 760 mm Druck von 238° auf 208° herabzudrücken und durchaus constant zu erhalten. Das Sieden wurde in allen Fällen in der Weise unterhalten, dafs es noch möglich war, an dem ablaufenden Condensationsproduct einzelne Tropfen zu zählen. Die erhaltenen Zahlen sind alle in den folgenden Tabellen zusammengestellt :

**Bromtoluol.**

| Druck in mm | Siedepunkt |
|---|---|
| 10,12 | 68,6 |
| 23,56 | 78,0 |
| 58,00 | 99,5 |
| 760,00 | 188,0 |

**Essigsäureanhydrid.**

| Druck in mm | Siedepunkt |
|---|---|
| 15,02 | 44,6 |
| 25,86 | 53,4 |
| 33,70 | 59,0 |
| 41,24 | 62,6 |
| 53,04 | 68,2 |
| 105,46 | 81,2 |
| 760,00 | 136,4 |

(1) Ber. 1884, 1245 bis 1272; ausführlicher und mit zahlreichen Abbildungen und Curventafeln in einer Sonderschrift : „Siedetemperatur und Druck in ihren Wechselbeziehungen". Studien und Vorarbeiten von Georg W. A. Kahlbaum. Leipzig, Joh. Ambr. Barth 1885. — (2) JB. f. 1883, 126.

**Aethylsalicylat.**

| Druck in mm | Siedepunkt |
|---|---|
| 8,38 | 101,8 |
| 18,91 | 117,8 |
| 37,06 | 132,8 |
| 46,74 | 137,8 |
| 49,56 | 138,6 |
| 760,00 | 231,5 |

**Benzylchlorid.**

| Druck in mm | Siedepunkt |
|---|---|
| 8,16 | 63,0 |
| 22,14 | 78,2 |
| 26,74 | 81,8 |
| 28,64 | 83,6 |
| 40,00 | 89,8 |
| 47,80 | 93,3 |
| 76,10 | 103,0 |
| 760,00 | 179,0 |

**Parachlortoluol.**

| Druck in mm | Siedepunkt |
|---|---|
| 9,58 | 48,0 |
| 26,26 | 64,0 |
| 29,00 | 65,8 |
| 30,94 | 66,8 |
| 63,04 | 82,2 |
| 71,82 | 84,2 |
| 760,00 | 161,5 |

**Ameisensäure.**

| Druck in mm | Siedepunkt |
|---|---|
| 24,84 | 21,8 |
| 27,66 | 22,6 |
| 32,58 | 24,6 |
| 41,40 | 27,9 |
| 49,60 | 30,5 |
| 74,54 | 37,6 |
| 760,00 | 100,6 |

**Aethylalkohol.**

| Druck in mm | Siedepunkt |
|---|---|
| 20,50 | 12,8 |
| 30,86 | 17,4 |
| 41,32 | 21,0 |
| 54,86 | 24,4 |
| 56,84 | 25,0 |
| 61,96 | 26,2 |
| 760,00 | 78,3 |

**Anilin.**

| Druck in mm | Siedepunkt |
|---|---|
| 9,00 | 71,0 |
| 23,40 | 86,0 |
| 32,98 | 92,4 |
| 58,30 | 103,8 |
| 78,02 | 110,1 |
| 760,00 | 182,0 |

**Mesityloxyd.**

| Druck in mm | Siedepunkt |
|---|---|
| 8,84 | 24,5 |
| 18,78 | 37,0 |
| 23,00 | 41,0 |
| 55,22 | 57,1 |
| 760,00 | 130,2 |

**Amylvalerat.**

| Druck in mm | Siedepunkt |
|---|---|
| 10,96 | 72,8 |
| 16,70 | 82,5 |
| 17,36 | 84,0 |
| 50,58 | 105,0 |
| 760,00 | 194,0 |

**Cuminol.**

| Druck in mm | Siedepunkt |
|---|---|
| 10,00 | 103,5 |
| 13,86 | 110,2 |
| 29,24 | 126,0 |
| 42,22 | 134,4 |
| 57,10 | 141,4 |
| 760,00 | 232,0 |

**Isobutylalkohol.**

| Druck in mm | Siedepunkt |
|---|---|
| 9,46 | 25,4 |
| 10,86 | 27,2 |
| 12,50 | 30,5 |
| 26,30 | 43,0 |
| 30,20 | 45,2 |
| 42,46 | 50,0 |
| 760,00 | 106,4 |

### Phenetol.

| Druck in mm | Siedepunkt |
|---|---|
| 9,12 | 60,0 |
| 31,14 | 77,5 |
| 61,42 | 92,5 |
| 760,00 | 172,0 |

### Isobutylacetat.

| Druck in mm | Siedepunkt |
|---|---|
| 8,44 | 17,2 |
| 11,82 | 20,6 |
| 24,78 | 30,3 |
| 37,94 | 37,7 |
| 56,22 | 45,0 |
| 760,00 | 112,0 |

### Chlorbenzol.

| Druck in mm | Siedepunkt |
|---|---|
| 8,34 | 24,0 |
| 16,62 | 34,8 |
| 31,24 | 60,0 |
| 760,00 | 129,0 |

### Nitrobenzol.

| Druck in mm | Siedepunkt |
|---|---|
| 8,66 | 84,5 |
| 16,68 | 95,0 |
| 32,84 | 108,0 |
| 760,00 | 205,0 |

### Brombenzol.

| Druck in mm | Siedepunkt |
|---|---|
| 8,90 | 39,0 |
| 23,50 | 56,2 |
| 75,84 | 77,5 |
| 760,00 | 156,0 |

### Allylsenföl.

| Druck in mm | Siedepunkt |
|---|---|
| 12,00 | 44,5 |
| 22,44 | 55,8 |
| 29,00 | 61,1 |
| 37,40 | 66,3 |
| 93,20 | 85,2 |
| 760,00 | 148,2 |

### Isobutylisobutyrat.

| Druck in mm | Siedepunkt |
|---|---|
| 9,30 | 41,0 |
| 18,10 | 51,3 |
| 32,50 | 62,4 |
| 67,26 | 75,2 |
| 760,00 | 147,5 |

### Propylalkohol.

| Druck in mm | Siedepunkt |
|---|---|
| 10,22 | 16,2 |
| 16,78 | 22,3 |
| 30,20 | 31,4 |
| 39,60 | 35,6 |
| 62,18 | 43,2 |
| 760,00 | 96,6 |

### Diäthylacetal.

| Druck in mm | Siedepunkt |
|---|---|
| 21,79 | 21,0 |
| 38,66 | 28,8 |
| 41,02 | 29,6 |
| 82,28 | 42,6 |
| 120,82 | 50,5 |
| 760,00 | 102,2 |

### Amylbromid.

| Druck in mm | Siedepunkt |
|---|---|
| 10,20 | 17,8 |
| 17,32 | 24,3 |
| 20,76 | 27,6 |
| 21,60 | 28,0 |
| 39,06 | 39,0 |
| 65,72 | 48,7 |
| 760,00 | 118,6 |

Isobutylbenzoat.

| Druck in mm | Siedepunkt |
|---|---|
| 8,40 | 106,4 |
| 13,74 | 115,8 |
| 15,08 | 118,2 |
| 36,78 | 138,5 |
| 65,10 | 151,8 |
| 760,00 | 237,0 |

Amylbenzoat.

| Druck in mm | Siedepunkt |
|---|---|
| 10,14 | 125,0 |
| 17,82 | 136,0 |
| 47,18 | 163,9 |
| 65,50 | 172,1 |
| 760,00 | 262,0 |

Benzaldehyd.

| Druck in mm | Siedepunkt |
|---|---|
| 10,68 | 65,2 |
| 22,54 | 75,8 |
| 38,00 | 84,0 |
| 120,60 | 102,8 |
| 760,00 | 180,0 |

Caprylalkohol.

| Druck in mm | Siedepunkt |
|---|---|
| 10,10 | 75,5 |
| 23,02 | 83,7 |
| 47,64 | 93,5 |
| 78,10 | 103,3 |
| 118,92 | 108,2 |
| 760,00 | 178,5 |

Propylacetat.

| Druck in mm | Siedepunkt |
|---|---|
| 17,34 | 14,8 |
| 41,28 | 30,7 |
| 45,28 | 32,4 |
| 49,96 | 33,8 |
| 76,10 | 39,4 |
| 760,00 | 100,8 |

Aethyloxalat.

| Druck in mm | Siedepunkt |
|---|---|
| 10,82 | 85,0 |
| 20,52 | 97,0 |
| 49,50 | 113,1 |
| 760,00 | 185,3 |

Piperidin.

| Druck in mm | Siedepunkt |
|---|---|
| 19,08 | 17,2 |
| 25,40 | 17,7 |
| 69,50 | 36,7 |
| 170,28 | 52,6 |
| 760,00 | 106,0 |

Oenanthol.

| Druck in mm | Siedepunkt |
|---|---|
| 8,96 | 44,4 |
| 24,30 | 58,0 |
| 58,36 | 73,2 |
| 144,88 | 85,8 |
| 760,00 | 155,0 |

Diäthylanilin.

| Druck in mm | Siedepunkt |
|---|---|
| 9,22 | 93,5 |
| 9,82 | 94,0 |
| 19,12 | 102,6 |
| 97,68 | 127,0 |
| 760,00 | 213,5 |

Acetessigäther.

| Druck in mm | Siedepunkt |
|---|---|
| 12,52 | 71,0 |
| 14,26 | 73,9 |
| 17,68 | 78,4 |
| 29,82 | 87,8 |
| 58,80 | 97,0 |
| 760,00 | 161,0 |

### Amylalkohol.

| Druck in mm | Siedepunkt |
|---|---|
| 9,78 | 40,9 |
| 10,80 | 42,5 |
| 14,18 | 46,8 |
| 21,60 | 58,0 |
| 84,66 | 61,0 |
| 87,14 | 62,2 |
| 54,82 | 67,8 |
| 760,00 | 129,7 |

### Chinolin.

| Druck in mm | Siedepunkt |
|---|---|
| 9,20 | 104,8 |
| 15,88 | 113,3 |
| 20,18 | 118,2 |
| 40,54 | 182,0 |
| 760,00 | 288,0 |

### Toluol.

| Druck in mm | Siedepunkt |
|---|---|
| 14,56 | 14,5 |
| 26,58 | 28,0 |
| 56,60 | 88,0 |
| 760,00 | 111,0 |

### Phenylsenföl.

| Druck in mm | Siedepunkt |
|---|---|
| 11,92 | 95,0 |
| 82,08 | 117,1 |
| 87,30 | 121,0 |
| 68,00 | 131,8 |
| 760,00 | 218,5 |

### Bromoform.

| Druck in mm | Siedepunkt |
|---|---|
| 15,14 | 46,0 |
| 20,80 | 50,6 |
| 25,24 | 54,6 |
| 87,88 | 61,8 |
| 54,46 | 68,2 |
| 760,00 | 150,5 |

### Aethylenbromür.

| Druck in mm | Siedepunkt |
|---|---|
| 9,38 | 25,5 |
| 18,90 | 35,0 |
| 50,78 | 52,0 |
| 760,00 | 129,0 |

### Benzol.

| Druck in mm | Siedepunkt |
|---|---|
| 38,50 | 11,0 |
| 47,42 | 13,0 |
| 68,86 | 17,0 |
| 77,72 | 20,4 |
| 760,00 | 79,8 |

### Pyridin.

| Druck in mm | Siedepunkt |
|---|---|
| 12,00 | 18,5 |
| 12,86 | 18,7 |
| 21,96 | 28,3 |
| 30,66 | 34,8 |
| 32,38 | 35,4 |
| 93,28 | 50,8 |
| 760,00 | 114,5 |

### Bromal.

| Druck in mm | Siedepunkt |
|---|---|
| 9,36 | 61,6 |
| 19,22 | 72,6 |
| 25,84 | 78,0 |
| 34,44 | 84,8 |
| 113,96 | 113,6 |
| 760,00 | 174,0 |

### Picolin.

| Druck in mm | Siedepunkt |
|---|---|
| 10,82 | 25,0 |
| 23,16 | 40,8 |
| 24,64 | 41,8 |
| 39,84 | 52,8 |
| 48,36 | 56,8 |
| 760,00 | 126,2 |

**Valeriansäure.**

| Druck in mm | Siedepunkt |
|---|---|
| 10,58 | 72,4 |
| 10,68 | 72,6 |
| 14,90 | 78,4 |
| 27,28 | 90,0 |
| 45,92 | 99,2 |
| 71,94 | 105,8 |
| 760,00 | 173,7 |

**Dichlorhydrin.**

| Druck in mm | Siedepunkt |
|---|---|
| 8,20 | 67,8 |
| 10,28 | 70,4 |
| 24,30 | 83,0 |
| 46,56 | 94,6 |
| 760,00 | 182,0 |

**Buttersäure.**

| Druck in mm | Siedepunkt |
|---|---|
| 10,06 | 63,5 |
| 21,48 | 75,2 |
| 31,94 | 81,4 |
| 43,12 | 87,5 |
| 48,90 | 89,8 |
| 760,00 | 161,5 |

**Isobuttersäure.**

| Druck in mm | Siedepunkt |
|---|---|
| 11,36 | 57,5 |
| 18,14 | 69,2 |
| 28,84 | 72,8 |
| 39,36 | 78,8 |
| 61,40 | 85,0 |
| 760,00 | 152,0 |

**Xylidin.**

| Druck in mm | Siedepunkt |
|---|---|
| 14,34 | 100,1 |
| 20,44 | 108,1 |
| 31,68 | 117,1 |
| 37,82 | 120,8 |
| 54,26 | 126,5 |
| 760,00 | 211,5 |

**Methylpropylketon.**

| Druck in mm | Siedepunkt |
|---|---|
| 14,40 | 14,5 |
| 18,12 | 16,6 |
| 27,10 | 21,8 |
| 33,20 | 24,8 |
| 38,70 | 27,8 |
| 760,00 | 88,9 |

**Propionsäure.**

| Druck in mm | Siedepunkt |
|---|---|
| 21,31 | 56,5 |
| 22,46 | 57,6 |
| 31,34 | 63,5 |
| 41,70 | 68,8 |
| 44,20 | 69,2 |
| 47,30 | 70,4 |
| 760,00 | 139,4 |

**Propionsäureanhydrid.**

| Druck in mm | Siedepunkt |
|---|---|
| 17,94 | 67,5 |
| 21,44 | 72,0 |
| 28,06 | 77,2 |
| 33,42 | 80,0 |
| 38,06 | 82,7 |
| 44,02 | 85,0 |
| 760,00 | 167,0 |

Kahlbaum hat die vorstehenden gefundenen Zahlen sämmtlich graphisch dargestellt, indem Er auf der Abscissenaxe eines Coordinatensystems die Druckhöhen und als Ordinaten die Temperaturen auftrug. Die auf diese Weise gewonnenen Punkte wurden durch eine stetig gekrümmte Linie zu der Siedecurve verbunden und die Curve bis zum Drucke 760 mm verlängert,

jedoch mit der erlaubten Abweichung, daſs für die Punkte über ± 100 mm Druck die Curve als gerade Linie behandelt wurde. Ein Betrachten der Curven und sonstige Beobachtungen erlauben folgende Schlüsse : 1) Die behauptete Regel, dem Fallen des Barometers um 1 mm entspreche ein Sinken des Thermometers um 1°, ist falsch; dieses Verhältniſs ist vielmehr für jeden Körper sowie für jede Druckhöhe ein besonderes. 2) Die Siedecurven sind für alle Körper verschieden, doch tritt die Verschiedenheit, die zwar im ganzen Verlauf ausgedrückt ist, erst bei niederem Druck besonders deutlich hervor. 3) Die Siedetemperatur nimmt ausnahmslos erst für Drucke unterhalb ± 50 mm bedeutend ab, so daſs ein Arbeiten im luftverdünnten Raum erst dann von Vortheil ist, wenn man bis zu einem Druck von ± 25 mm und darunter gelangen kann; ein Sieden in einem sogenannten halben oder viertels Vacuum ist zwecklos. 4) Im Allgemeinen ist die der Druckabnahme entsprechende Temperaturabnahme für atomreichere Moleküle gröſser als für atomärmere. 5) Je höher der Siedepunkt eines Körpers ist, um so vortheilhafter ist im Allgemeinen die Destillation im Vacuum. 6) Für nieder siedende Körper hat die Destillation im Vacuum keinen Werth; es tritt hierbei noch der aus den Siedecurven allerdings nicht ersichtliche bedeutende Verlust durch Verdampfen störend hinzu. 7) Die Siedecurven haben nach dem Nullpunkt des Druckes hin keine Asymptote. 8) Die Siedepunktsdifferenz zweier Körper wächst mit dem Druck, bei welchem die Siedepunkte bestimmt werden. 9) Dühring's (1) specifischer Factor erweist sich nicht als constant. 10) Es liegt kein Grund vor, den siedeerleichternden Einfluſs fester Körper auf dem Sieden nahe Flüssigkeiten einem anderen Grund als der miteingeführten Luft zuzuschreiben. 11) Die Definition : „Der *Siedepunkt* ist die Temperatur, bei welcher die Dämpfe einer Flüssigkeit einer Quecksilbersäule von bekannter Höhe das Gleichgewicht halten", ist falsch (2). 12) Aus der Tension eines Dampfes ist der Siedepunkt einer Flüssigkeit nicht un-

(1) JB. f. 1880, 49, 50, 51. — (2) Vgl. Ramsay u. Young, dieser JB. S. 181.

mittelbar abzuleiten. 13) Die Differenzen der bestimmten Maximalspannkräften zugehörigen Temperaturen und der Siedetemperatur bei entsprechendem Druck sind im Wesentlichen der Cohäsion zuzuschreiben. — Es sei noch bemerkt, daſs die Kahlbaum'sche Sonderschrift eine ausführliche geschichtliche Einleitung giebt. — In der vorstehenden Besprechung ist der groſse Bruchtheil der Darlegungen Kahlbaum's mit völligem Stillschweigen übergangen worden, welcher sich mit dem von Ihm eingeführten neuen Begriff der „specifischen Remission" befaſst, weil dieser ein verfehlter ist, wie die unterdeſs erschienene und deshalb im nächstfolgenden Artikel erwähnte Beurtheilung darthut.

Alex. Naumann (1) hat die Bedeutung der Kahlbaum-schen sogenannten *specifischen Remission* als Ausdruck der *Abhängigkeit der Siedetemperatur vom Luftdruck* beleuchtet. G. W. A. Kahlbaum (2) hat nämlich geglaubt, durch die Einführung einer neuen Gröſse, der specifischen Remission, des Verhältnisses der Siedetemperaturabnahme zu der entsprechenden Druckabnahme, *wobei Er aber immer vom Siedepunkt bei 760 mm* ausgeht, einen besonders ausgiebigen Einblick in die Wechselbeziehungen zwischen Siedetemperatur und Druck sowohl für die nämliche als auch für verschiedene Verbindungen gewonnen zu haben. Naumann stellt nun die eigentliche Bedeutung dieser specifischen Remissionen klar und zeigt, daſs dieselben mit dem jeweiligen Verlauf der Siedetemperaturcurven für niedere Drucke, welche nach Kahlbaum's eigener Ueberzeugung fast ausschlieſslichen Werth für die Erkennung der Wechselbeziehungen zwischen Druck und Siedetemperatur haben, nur in sehr entferntem Zusammenhange stehen. Er legt ferner dar, daſs die Verhältnisse und Regelmäſsigkeiten, welche Kahlbaum aus der Vergleichung Seiner specifischen Remissionen folgert, entweder viel sicherer und deutlicher schon aus den ursprünglichen Siedepunktscurven erhellen, oder in weitaus bezeichnender Gestaltung aus der bis-

(1) Ber. 1885, 973 bis 976. — (2) Siehe den nächst vorstehenden Artikel dieses JB.

lang üblichen Betrachtungsweise sich ergeben, oder ganz werthlos sind.

A. Fölsing (1) fand folgende *Siedepunkte der Aetherester der Glycolsäure und Salicylsäure* bei 760 mm :

| $CH_2$-CO-O-<br>O | $CH_3$ | $C_2H_5$ | $C_6H_4$-CO-O-<br>O | $CH_3$ | $C_2H_5$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $CH_3$ . . . | 127° | 131° | $CH_3$ . . . | 228° | 235° |
| $C_2H_5$ . . . | 148° | 152° | $C_2H_5$ . . . | 245° | 251° |

Dieselben sind durchgehends erheblich niedriger als die von Schreiner (2) beobachteten und glaubt Letzterer (3), daſs der von Ihm benutzte Druckregulator nicht richtig fungirt haben möchte. Doch wird die von Schreiner gefundene Thatsache durch die Fölsing'schen Zahlen noch genauer erwiesen, daſs in den Oxysäuren der fetten und aromatischen Reihe der Ersatz von Methyl durch Aethyl im Carboxyl nur eine ganz geringe Siedpunktserhöhung von 4 bis 6°, im alkoholischen sowie im Phenol-Hydroxyl dagegen die gewöhnliche von etwa 20° erzeugt.

H. Spindler (4) hat die *Siedepunkte des Dimethyl- und des Diäthylesters* auch bei verändertem Drucke bestimmt. Durch Interpolation wurden aus Seinen Beobachtungen folgende Zahlen erhalten :

| Druck in m | Dimethylester | Unterschied für $C_2H_4$ | Diäthylester |
|---|---|---|---|
| 0,10 | 73,0° | 19,0° | 92,0° |
| 0,15 | 83,0 | 19,0 | 102,0 |
| 0,20 | 90,0 | 19,5 | 109,5 |
| 0,25 | 96,0 | 19,8 | 115,8 |
| 0,30 | 101,1 | 19,8 | 120,9 |
| 0,30 | 105,1 | 20,9 | 125,9 |
| 0,40 | 108,8 | 21,4 | 130,2 |
| 0,45 | 112,1 | 21,7 | 133,8 |
| 0,50 | 115,7 | 21,9 | 137,6 |
| 0,55 | 118,5 | 22,6 | 141,1 |
| 0,60 | 121,1 | 22,1 | 143,2 |
| 0,65 | 123,7 | 21,7 | 145,4 |
| 0,70 | 126,6 | 21,5 | 148,1 |
| 0,75 | 128,2 | 22,4 | 150,6 |
| 0,80 | 129,0 | — | — |

(1) Ber. 1884, 486, 669. — (2) JB. f. 1879, 56. — (3) Ber. 1884, 669. — (4) Ber. 1884, 487.

Diese Zahlen zeigen, dafs die auffallend kleine Differenz für $C_2H_4$ mit fallendem Drucke noch abnimmt, wie es auch an anderen Reihen homologer Verbindungen bekanntlich beobachtet wurde (1).

H. Kreis (2) hat vergleichende Untersuchungen über die Methoden der *fractionirten Destillation* angestellt, um zu erfahren, welche von den bis jetzt bekannten Destillationsmethoden für den Laboratoriumsgebrauch die besten Resultate liefert. Die Hauptergebnisse lassen sich kurz in Folgendem zusammenfassen: 1) Die besten Methoden für fractionirte Destillation von Substanzen mit Siedepunkt gegen 100° sind der Linnemann'sche (3) Drahtnetzaufsatz und die Hempel'sche (4) Sideröhre mit Glasperlen. Letztere verdient den Vorzug wegen ihrer leichten Herstellbarkeit und Solidität und weil sie ganz aus Glas besteht. 2) Bei Anwendung des Wurtz'schen Glaskugelaufsatzes erreicht man mit sechs Destillationen eben so viel wie mit zwölf Destillationen aus dem Kolben ohne Aufsatz. Die Wirkung des Wurtz-schen Aufsatzrohres wird nicht verändert wenn man vier Kugeln statt zwei anwendet oder die Röhre den vier Kugeln entsprechend erweitert. 3) Auch für hochsiedende Körper ist die Destillation aus einem Kolben mit Kugelaufsatz wesentlich besser als aus dem Kolben mit verlängertem Hals. — Kreis beobachtete ferner, dafs bei der Destillation einer *Mischung von Diphenylamin* vom Siedepunkt 290° *und α-Naphtol* vom Siedepunkt 275° bei 284° ein constant siedender Antheil überging, welcher sich nicht weiter zerlegen liefs, trotzdem er keine chemische Verbindung darstellte, und welcher annähernd aus 2 Mol. Diphenylamin und 3 Mol. Naphtol bestand.

T. E. Thorpe und A. W. Rücker (5) finden die von Thorpe (6) aus dem Verschwinden der Oberflächenspannung (7)

(1) H. Landolt, JB. f. 1868, 34; Ann. Chem. Suppl. **6**, 126; A. Winkelmann, JB. f. 1880, 51; Ann. Chem. **204**, 251; O. Schumann, JB. f. 1881, 61; Ann. Phys. [2] **12**, 40. — (2) Ann. Chem. **224**, 259 bis 269. — (3) JB. f. 1871, 40. — (4) JB. f. 1881, 1238. — (5) Chem. Soc. J. 1884, **45**, 165 bis 166. — (6) Trans. **35**, 296. — (7) Vgl. diesen JB. S. 196.

zu 281° bestimmte *kritische Temperatur des Heptans* aus Pinus sabiniana, welches unterdefs von Schorlemmer und Thorpe (1) als das *normale* erkannt wurde, in Uebereinstimmung mit der Regel von Pawlewski (2), welcher bei den homologen Estern zwischen kritischer Temperatur und Siedepunkt einen constanten Unterschied von 182,3° fand. Das normale Heptan siedet unter gewöhnlichem Druck bei 98,4° und es ist 98,4 + 182,3 = 280,7° gleich dem zu 281° beobachteten kritischen Punkt.

E. Wiedemann (3) machte darauf aufmerksam, dafs man aus *Capillaritätsconstanten* nicht auf die *kritische Temperatur* schliefsen könne, was Schiff (4) und Thorpe und Rücker (5) als auch andere Forscher gethan haben. Experimentell folge schon aus den Versuchen von Wolf und Clarke, dafs mit steigender Temperatur bei Wasser, Aether, schwefliger Säure der Minuskus erst concav, dann eben, dann convex ist, ohne dafs doch bei den Temperaturen, wo er eben ist, diese Flüssigkeiten vollkommen in den gasförmigen Zustand übergehen.

Nach L. Cailletet (6) geht das *Methan* durch geringen Druck und Abkühlung mittelst unter Atmosphärendruck siedenden Aethylens in eine farblose, äufserst bewegliche *Flüssigkeit* über, welche bei der Rückkehr in den Gaszustand hinreichende Kälte erzeugt, um den *Sauerstoff* unmittelbar zu verflüssigen.

S. Wroblewski (7) hat das *verflüssigte Methan* im Hinblick auf dessen Anwendung als Abkühlungsmittel untersucht. Durch die zu Gebote stehende Luftpumpe konnte der Dampfdruck des verflüssigten *Aethylens* bis zu 15 mm und die Siedetemperatur bis zu —144° herabgemindert werden. Zur Erreichung der Siedetemperatur des Sauerstoffs unter Atmosphärendruck mufs man aber bis zu einer Temperatur zwischen —144° und —184° herabgehen. Da das Methan sich schwieriger verflüssigt als das Aethylen, liefs sich die Erreichung der nöthigen Temperatur durch ersteres vermuthen. Das angewendete Methan

(1) JB. f. 1883, 520. — (2) Daselbst 1882, 110. — (3) Ann. Chem. **225**, 263 bis 264. — (4) Daselbst **223**, 47. — (5) Dieser JB. S. 195. — (6) Compt. rend. **98**, 1565 bis 1566. — (7) Daselbst **99**, 136 bis 137.

war aus geschmolzenem Natriumacetat und Natronkalk hergestellt worden und enthielt folglich neben anderen Unreinigkeiten eine gewisse Menge Wasserstoff. Verflüssigt ist es ebenso durchsichtig und farblos wie Aethylen und hat das specifische Gewicht 0,37 bezogen auf Wasser von 4°. Die folgende Tabelle stellt die Verflüssigungscurve des Methans dar :

| Druck | Temperatur |
|---|---|
| 56,8 atm | — 73,5° (kritischer Punkt). |
| 52,5 | — 75,9 |
| 24,9 | — 98,2 |
| 16,4 | — 113,4 |
| 6,7 | — 130,9 |

Der Druck wurde beim Erscheinen der ersten Flüssigkeitsspuren bestimmt. Das flüssige Methan kann wie das Aethylen umgegossen und auf den Druck der Atmosphäre gebracht werden ohne zu erstarren. Die Siedetemperatur liegt zwischen —155° und —160°. Das Gas besitzt sehr dienliche Eigenschaften als Abkühlungsmittel für Sauerstoff, Luft, Stickstoff, Kohlenoxyd, um diese unter niedrigem Druck zu verflüssigen. Eine leichte und billige Methode der Reindarstellung wäre sehr erwünscht.

S. Wroblewski (1) hat den *Wasserstoff* verflüssigt, indem Er denselben auf 100 atm zusammendrückte, durch siedenden Sauerstoff abkühlte und dann plötzlich sich ausdehnen liefs. Es zeigten sich hierbei im Rohre ähnliche Siedeerscheinungen, wie solche 1882 von Cailletet (2) am Sauerstoff beobachtet worden sind.

S. Wroblewski (3) fand für die *Siedetemperaturen des Sauerstoffs* folgende Werthe :

| Druck | Temperatur |
|---|---|
| 50 atm | — 113° |
| 27,02 | — 129,6 |
| 25,85 | — 131,6 |

(1) Compt. rend. **98**, 304 bis 305. — (2) JB. f. 1882, 117. — (3) Compt. rend. **98**, 982 bis 985.

| Druck | Temperatur |
|---|---|
| 24,40 | — 133,4 |
| 23,18 | — 134,8 |
| 22,2 | — 135,8 |
| 1 | — 184 |

Die Siedetemperatur der *Luft* liegt bei —192,2°. Der *Stickstoff* siedete bei —193,1° und enthielt wohl Spuren von Sauerstoff. *Kohlenoxyd* hat die Siedetemperatur —186° bei einem Gehalt von 6 Proc. Kohlendioxyd. Indem man Kohlenoxyd oder *Stickstoff* im Vacuum verdunsten läfst, erhält man einige Grade unterhalb —200°. Bezüglich des *Wasserstoffs* hat Wroblewski eine, noch nicht näher bezeichnete, Methode gefunden, um denselben im statischen flüssigen Zustande zu erhalten unter Anwendung des Wasserstoffs selbst als Abkühlungsmittel. Hiernach wird die *Luft* das Abkühlungsmittel der Zukunft sein.

K. Olzewski (1) hat die *kritische Temperatur* und Druck des *Stickstoffs* bestimmt mit Hülfe des verflüssigten *Aethylens*, dessen Druck weiter bis zu 10 mm erniedrigt wurde, wobei sich eine Verdampfungstemperatur von —150° ergab, welche nunmehr zur Verflüssigung aller Gase unter Druck ausreicht mit Ausnahme des Wasserstoffs. Zunächst wurde für das *Aethylen* folgende Beziehung beobachtet zwischen Druck, welcher durch ein Quecksilbermanometer, und Verdampfungstemperatur, welche mit einem Wasserstoffthermometer gemessen wurde :

*Aethylen:*

| Druck | Temperatur | Druck | Temperatur |
|---|---|---|---|
| 750 mm | — 103° | 170 mm | — 126° |
| 546 | — 105 | 72 | — 129,7 |
| 441 | — 108 | 56 | — 132 |
| 346 | — 111 | 31 | — 139 |
| 246 | — 115,5 | 12 | — 148 |
| 146 | — 122 | 9,8 | — 150,4 |

Unter Anwendung des verdampfenden Aethylens wurde nunmehr *Stickstoff* verflüssigt, dessen *kritische Temperatur* und

(1) Compt. rend. **99**, 133 bis 136.

Druck von neuem bestimmt und ferner die verringerten Drucken zugehörigen Siedetemperaturen beobachtet :

*Stickstoff :*

| Druck | Temperatur |
|---|---|
| 35 atm (kritischer Punkt) | — 146° (kritische Temp.) |
| 31 | — 148,2 |
| 17 | — 160,5 |
| 1 | — 194,4 |
| Vacuum | — 213 |

Olzewski hat bei der Temperatur des bei 1 atm siedenden Sauerstoffs und unter der Ausdehnung von 100 atm entgegen Wroblewski (1) keine Spur von Verflüssigung des *Wasserstoffs* bemerkt, sondern erst in im Vacuum siedenden Sauerstoff und bei der Ausdehnung des auf 190 atm zusammengedrückten Gases. Bei den letzten Versuchen wurde die Temperatur auf — 213° erniedrigt, also um 32° tiefer als Wroblewski es gethan hatte, und deutlich eine durchsichtige farblose Flüssigkeit bemerkt. Auch bestätigen die Versuche von Olzewski nicht das von Wroblewski (2) behauptete Festwerden des *Stickstoffs*.

T. E. Thorpe und A. W. Rücker (3) entwickeln folgende Beziehung zwischen der *kritischen Temperatur* und der *Wärmeausdehnung* im flüssigen Zustande. Die Dichte einer Flüssigkeit ist proportional der Zahl, welche man durch Subtraction ihrer absoluten Temperatur von ihrer absoluten kritischen Temperatur und Multiplication mit einer für alle Substanzen gleichen Constante erhält. Dieselben erhärten diese Beziehung an aufgeführten zahlreichen Beispielen und empfehlen dieselbe zur Berechnung der kritischen Temperatur der Körper aus den Beobachtungen über die Wärmeausdehnung im flüssigen Zustande.

(1) Dieser JB. S. 197. — (2) JB. f. 1883, 76. — (3) Chem. Soc. J. 45, 135 bis 144.

F. Trouton (1) führt Beispiele dafür auf, daſs die *Molekularwärme*, d. h. die von den Molekülen chemisch ähnlicher Körper während des Ueberganges aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand bei gleichem Druck abgegebene Wärmemenge, der absoluten Siedetemperatur proportional ist. Man erhält also nahezu gleiche Quotienten, wenn man die Molekularwärme (das Product der latenten Verdampfungswärme und des Melekulargewichts) durch die absolute Siedetemperatur (273 + t) theilt.

W. Alexejew (2) hat nach den Beziehungen zwischen der *Wärmecapacität* von *Lösungen* und der *Wärmeentwicklung* bei deren Bildung gesucht. Beim Vermischen von chemisch nicht auf einander einwirkenden Flüssigkeiten ist die Wärmeentwickelung immer negativ. Es gaben :

| | | | |
|---|---|---|---|
| 4,8 Proc. *Benzol* | + 95,2 Proc. *Anilin* | . . | — 26500, |
| 48,4 „ „ | + 51,6 „ „ | . . . . | — 182500, |
| 93,77 „ „ | + 6,23 „ „ | . . . . | — 29200. |

Bei sich gegenseitig auflösenden aber nicht vermischenden Flüssigkeiten ist die Wärmeentwickelung gleichfalls negativ. Es gaben :

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1,85 Proc. *Anilin* | + 98,15 Proc. *Wasser* | . . | — 5000, |
| 97,91 „ „ | + 2,09 „ „ | . . . . | — 228000. |

Ferner gaben Phenol und Wasser bei 75°, d. h. bei einer Temperatur, welche höher liegt als diejenige, bei welcher eine Mischung erfolgt :

| | | | |
|---|---|---|---|
| 96,9 Proc. *Phenol* | + 3,1 Proc. *Wasser* | . . | — 40000, |
| 80,8 „ „ | + 19,2 „ „ | . . | — 347000, |
| 48,15 „ „ | + 51,85 „ „ | . . | — 408800, |
| 16,4 „ „ | + 83,6 „ „ | . . | — 97000. |

Die *specifischen Wärmen* der Gemische von *Toluol mit Xylol*, *Toluol mit Anilin*, *Nitrobenzol mit Anilin* u. s. w. unterschieden sich nicht wesentlich von den für dieselben berechneten speci-

(1) Phil. Mag. [5] **18**, 54 bis 57. — (2) Ber. (Ausz.) 1884, 193 bis 194; theilweise Bull. soc. chim. [2] **41**, 256; **42**, 319.

fischen Wärmen, während bei den Lösungen sich das Gegentheil herausstellte :

| | | |
|---|---|---|
| 2,83 Thle. *Anilin* + 97,17 Thle. *Wasser* | berechnet. spec. W. | = 1,008, |
| | beobachtet. „ „ | = 1,028; |
| 96,14 „ „ + 3,86 „ „ | berechnet. „ „ | = 0,5384, |
| | beobachtet. „ „ | = 0,5587. |

Eine ebenso bedeutende Zunahme wurde gefunden für *Phenol und Wasser*, *Isobutylalkohol und Wasser* u. s. w. Im Allgemeinen erklärt sich nach Alexejew die negative Wärmeentwickelung beim Bilden einer Lösung durch die Zunahme der specifischen Wärme. Das beim Lösen von Isobutylalkohol in Wasser beobachtete Minimum der Löslichkeit (1) erklärt sich durch die Bildung eines unbeständigen Alkoholhydrats, welches bei höheren Temperaturen zerstört wird. Uebereinstimmend hiermit ergaben sich beim Lösen von 6,56 Proc. *Isobutylalkohol* in Wasser bei verschiedenen Temperaturen folgende Wärmeentwickelungen :

| bei : | + 1° | 19,5° | 51,1° | 70,25° | 81° |
|---|---|---|---|---|---|
| Cal : | + 115600 | + 59400 | + 8870 | — 26310 | — 52200. |

Alexejew (2) fand die *Lösungswärme* des *Isobutylalkohols* in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur positiv, bei der Temperatur der geringsten Löslichkeit gleich Null und bei höheren Teperaturen negativ.

Nach Konovaloff (3) hängt die *Wärmewirkung bei der Mischung von Flüssigkeiten* ab von der Verdampfungswärme, der Cohäsionsenergie jeder Flüssigkeit und von dem Grade der Disagregation, d. h. von den relativen Mengen der beiden gegebenen Flüssigkeiten. Diese Ansicht werde bestätigt durch das Bestehen von Flüssigkeiten, welche bei der Mischung in verschiedenen Verhältnissen bald eine Bindung, bald eine Entbindung von Wärme geben. Dieses Ergebniſs bestätige bis zu einem gewissen Grade die Anschauungen von Dossios (4).

(1) Vgl. den nächstfolgenden Artikel. — (2) Bull. soc. chim. [2] **41**, 393. — (3) Daselbst [2] **41**, 340 bis 341. — (4) JB. f. 1867, 92, 94.

De Forcrand (1) bestimmte die *Lösungswärme des Glyoxals* $C_2H_2O_2$, welche sich wegen der Langsamkeit der Lösung nicht unmittelbar messen liefs, indem Er gelöstes Glyoxal einerseits und andererseits festes Glyoxal mit überschüssiger Natronlösung behandelte, aus den dabei beobachteten Wärmeentwickelungen, + 18140 cal einerseits und + 16890 cal andererseits ergiebt sich für $C_2H_2O_2$ die Lösungswärme bei + 11° in 60 Thl. Wasser zu — 1250 cal.

Berthelot (2) fand die *Lösungswärme* des im Vacuum getrockneten *Kaliumthiosulfats* $K_2S_2O_3$ (1 Thl. in 90 Thln. Wasser) zu — 4980 cal bei 10°, des *Natriumthiosulfats* $Na_2S_2O_3$ (1 Thl. in 50 Thln. Wasser) nach dem Trocknen bei 200° zu + 1720 cal bei 13,5°, nach dem Trocknen bei 150° zu + 1240 cal bei 7,5°, nach dem Trocknen bei 358° zu + 1480 cal bei 7,5°. Beide Salze bleiben beim Erhitzen bis zu 400° unverändert, wie durch Titriren mit Jod gefunden wurde, wobei nach der Zersetzung $4\,K_2S_2O_3 = 3\,K_2SO_4 + K_2S_5$ der Titer auf die Hälfte sinken mufs. Das *Kaliumthiosulfat* widersteht bis gegen 430°, wenn man nicht zu lange erhitzt, und *zersetzt sich* völlig bei 470°. Die *Zersetzung des Natriumthiosulfats* beginnt schon bei 400° und bei 470° bemerkt man Sublimation von Schwefel.

S. U. Pickering (3) hat an der verschiedenen *Lösungswärme* zwei Modificationen des *wasserfreien Natriumsulfats* erkannt. Alle Proben, welche auf 150° oder niedriger erhitzt worden waren, gaben die Lösungswärme 57 cal bei 20,4° für $Na_2SO_4$ in 420 $H_2O$. Zwischen 150° und 200° erleidet das wasserfreie Natriumsulfat eine Aenderung und löst sich dann unter einer Wärmeentwickelung von 760 cal.

B. Illingworth und A. Howard (4) haben das Verhalten verschieden concentrirter Lösungen von *methyl-, äthyl-* und *amylschwefelsaurem Kalium* beim Abkühlen untersucht und

(1) Compt. rend. **98**, 826; Ann. chim. phys. [6] **3**, 231; — (2) Ann. phys. [6] **1**, 79 bis 81. — (3) Chem. Soc. J. **45**, 686 bis 690. — (4) Phil. Mag. [5] **18**, 123 bis 127.

die specifischen Gewichte der drei genannten Salze $KCH_3SO_4$, $KC_2H_5SO_4$, $KC_5H_{11}SO_4$ bestimmt zu 2,097; 1,843; 1,144 bei 19,6°.

Lösungen von methylschwefelsaurem Kalium.

| Salzprocente | Wasserprocente | Ausscheidungs-temperatur | Ausscheidung |
|---|---|---|---|
| 10 | 90 | — 2,8 | Eis |
| 15 | 85 | — 3,6 | „ |
| 20 | 80 | — 5,0 | „ |
| 30 | 70 | — 8,0 | „ |
| 39,84 | 60,16 | — 11,8 [1]) | Kryohydrat (1) |
| 47,08 | 52,92 | 0,0 | Salz |
| 54,8 | 45,2 | + 12,8 | „ |

[1]) Durch Mischen von Salz mit Eis wurden als Temperatur des Kryogens — 11,3 gefunden.

Lösungen von äthylschwefelsaurem Kalium.

| Salzprocente | Wasserprocente | Ausscheidungs-temperatur | Ausscheidung |
|---|---|---|---|
| 10 | 90 | — 2,2 | Eis |
| 20 | 80 | — 4,9 | „ |
| 30 | 70 | — 8,2 | „ |
| 40 | 60 | — 12,1 | „ |
| 45,01 | 54,99 | — 14,2 [1]) | Kryohydrat (1) |
| 53,71 | 46,29 | 0,0 | Salz |
| 62,35 | 37,65 | 15 | „ |

[1]) Durch Mischen von Salz mit Eis wurden als Temperatur des Kryogens — 13,9° gefunden.

Lösungen von amylschwefelsaurem Kalium.

| Salzprocente | Wasserprocente | Ausscheidungs-temperatur | Ausscheidung |
|---|---|---|---|
| 10 | 90 | — 1,9 | Eis |
| 20 | 80 | — 4,3 | „ |
| 24,03 | 75,97 | — 5,4 [1]) | Kryohydrat (1) |
| 33,44 | 66,56 | 0,0 | Salz |
| 59,46 | 40,54 | + 17,3 | „ |

[1]) Durch Mischen von Salz mit Eis wurden als Temperatur des Kryogens — 5° gefunden.

(1) Bezüglich des Wesens der sogenannten Kryohydrate siehe Pfaundler, JB. f. 1877, 77; Ber. 1877, 2223.

Berthelot und Vieille (1) haben die *Verbrennungswärme* von *Kohlen*sorten und *organischen Verbindungen* nach einem *neuen Verfahren* bestimmt, indem Sie Anordnungen trafen, welche es gestatteten, jeden beliebigen aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Körper in der Calorimeterbombe (2) stets bei constantem Volum in äufserst kurzer Zeit und ohne die durch eine unvollständige Verbrennung bedingten Correctionen zu verbrennen. Dieselben arbeiten mit auf etwa 7 atm mittelst einer kleinen Compressionspumpe comprimirtem Sauerstoff und einer solchen Menge des verbrennlichen Körpers, dafs nicht über 30 bis 40 Proc. der anfänglichen Sauerstoffmenge verbraucht werden. Der zu verbrennende Körper darf bei gewöhnlicher Temperatur keine Dämpfe von merklicher Spannung ausgeben. Die Entflammung, welche durch einen vermittelst Elektricität roth glühenden Metallfaden eingeleitet werden kann, ist in einigen Secunden beendigt, manchmal mit einem besonderen Geräusch, welches demjenigen einer Explosion in geschlossenem Gefäfs entspricht. Auch die eigentliche calorimetrische Messung dauert nicht länger als 3 bis 4 Minuten, statt der 15 bis 25 Minuten bei den alten Verfahren. Die Verbrennung ist vollständig, wenn der verbrauchte Sauerstoff nicht die Hälfte seiner anfänglichen Menge überschreitet; anderen Falls erscheinen Kohlenoxyd und die gewöhnlichen Producte einer unvollständigen Verbrennung. Man erhält so die Verbrennungswärme bei constantem Volum. Für reine Kohle ist sie dieselbe wie diejenige bei constantem Druck, indem das Kohlendioxyd den Sauerstoff zu gleichen Volumen ersetzt. Bei den wasserstoffhaltigen Verbindungen sind die durch die Theorie (3) gebotenen Correctionen anzubringen, bei welchen die Annahme zulässig ist, dafs sämmtliches gebildete Wasser sich verflüssige, vorausgesetzt, dafs man den ursprünglichen Sauerstoff vor seinem Eintritt in die Bombe mit Wasserdampf gesättigt hat, wodurch sich

(1) Compt. rend. **99**, 1097 bis 1103. — (2) JB. f. 1880, 90. — (3) Berthelot's Essay de Mécanique chimique **1**, 115.

in letzterer sogar etwas Wasser während der Zusammendrückung an den Wänden niederschlägt. — Die Verbrennungswärme der *Cellulose* in Gestalt von *Baumwolle* ergab sich für 1 Mol. = 162 g bei constantem Volum zu 680400 oder bei constantem Druck zu 681800 cal, überragt also diejenige des in ihr enthaltenen Kohlenstoffs (564000) um 117800 cal, d. h. um ungefähr ein Fünftel. Die *Kohlehydrate* enthalten also einen Ueberschufs an Energie in Bezug auf die Kohle und das Wasser, welche sie durch ihre Zersetzung liefern können. Dieser Ueberschufs findet sich noch theilweise in der zur Fabrikation des Schiefspulvers angewandten rothen Kohle, wie die nachfolgenden Versuchswerthe lehren, und in anderen Abkömmlingen der Cellulose.

Verbrennungswärme

| bei constantem Volum für 1 g. | auf 1 Atomgewicht = 12 g Kohlenstoff berechnet unter Abzug des Sauerstoffs als Wasser und Voraussetzung des überschüssigen Wasserstoffs als frei. |
|---|---|
| *Rothe Kohle:* | |
| C = 69,35 Proc.; H = 5,28 Proc.; Asche = 0,68 Proc.; (Sauerstoff = 24,74 Proc.) | |
| 6660 cal | 102020 cal |
| andere Sorte: | |
| C = 64,82; H = 5,50; Asche = 0,88; (Sauerstoff = 28,85) Proc. | |
| 5970 | 98500 |
| *Schwarze Kohle:* | |
| C = 90,13; H = 3,37; Asche = 1,76; (Sauerstoff = 4,74) Proc. | |
| 8087 | 95200 |
| andere Sorte: | |
| C = 90,92; H = 3,35; Asche = 1,48; (Sauerstoff = 4,25) Proc. | |
| 8090 | 95400 |
| Kohle von Hollundermark: | |
| C = 70,90; H = 5,06; Asche = 2,21; (Sauerstoff = 21,83) Proc. | |
| 6105 | 91500 |

Die erhaltenen Wärmeeinheiten bedürfen nur einer sehr kleinen Correction für constanten Druck. Die rothe Kohle, wie solche zur Schiefspulverfabrikation verwendet wird, enthält demnach einen Energieüberschufs im Vergleich mit den dieselbe zusammensetzenden Elementen Kohlenstoff und Wasserstoff, indem man stets den Sauerstoff als zu Wasser verbunden voraussetzt. Dieser Ueberschufs ist geringer als für die Cellulose selbst. Die durch eine mehr regelmäfsige Einwirkung der Wärme, wie solche für das innerhalb des Zweiges verkohlte Hollundermark statt hat, gewonnene Kohle hatte ihren Energieüberschufs, und selbst noch mehr, verloren. Die Art der Verkohlung spielt demnach eine wesentliche Rolle. Die unter dem Einflufs einer hohen Temperatur gewonnene schwarze Kohle nähert sich dagegen in ihrer Verbrennungswärme dem reinen Kohlenstoff.

A. Witz (1) fand bei der *Detonation von Knallgas*, welches durch Elektrolyse von mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure angesäuertem Wasser erhalten worden war, in einer vernickelten Calorimeterbombe die *Wärmeentwickelung* geringer nach der *Verdünnung* desselben mit dem doppelten Volum von Sauerstoff oder noch ausgeprägter von Kohlensäure.

A. Boillot (2) stellt bezüglich der *Verbindungswärme von Wasserstoff und Sauerstoff* Berechnungen an, welche von der Voraussetzung ausgehen, dafs das Volum des flüssigen Wassers zu zwei Drittel vom Wasserstoff und zu ein Drittel vom Sauerstoff eingenommen wird, und dafs die Verbindungswärme gleicherweise zu zwei Drittel durch den Wasserstoff und zu ein Drittel durch den Sauerstoff gegeben ist.

W. Louguinine (3) hat die Verbrennungswärme folgender flüssiger *Ketone* und *Kohlensäureäther* bestimmt :

Diäthylketon $(C_2H_5)_2CO$ . . + 786934,
Dipropylketon $(C_3H_7)_2CO$ . . + 1058873,
Diisopropylketon $(C_3H_7)_2CO$ . + 1045654,

(1) Compt. rend. **99**, 187 bis 190. — (2) Daselbst **99**, 712 bis 714. — (3) Daselbst **98**, 94 bis 97.

Methylhexylketon $(CH_3)CO(C_6H_{13})$ . . . + 1211789,
Methylkohlensäureäther $(CH_3O)_2CO$ . . . + 339691,
Aethylkohlensäureäther $(C_2H_5O)_2CO$ . . + 642250.

W. Louguinine (1) hat die Verbrennungswärme der *Aether einiger Säuren der Fettreihe* bestimmt :

| | Verbrennungswärme |
|---|---|
| *Allylacetat* $(C_2H_3O)(C_3H_5)$ . . . . | 655828, |
| Essigsäure $C_2H_4O_2$ . . . . . . | 210312, |
| Allylalkohol $C_3H_6O$ . . . . . | 442650; |
| *Diäthyloxalat* $\left\{\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ \mid \\ COOC_2H_5 \end{matrix}\right.$ . . . . | 716208, |
| Oxalsäure $C_2H_2O_4$ . . . . . | 60200, |
| Zwei Mol. Aethylalkohol, 2 $C_2H_6O$ . | 660900; |
| *Diäthylmalonat* $\left\{\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ \mid \\ CH_2 \\ \mid \\ COOC_2H_5 \end{matrix}\right.$ . . . . | 860682, |
| Malonsäure, feste $C_3H_4O_4$ . . . . | 270000, |
| Zwei Mol. Aethylalkohol 2 $C_2H_6O$ . . | 660900; |
| *Diäthylsuccinat* $\left\{\begin{matrix} CH_2\text{-}COOC_2H_5 \\ \mid \\ CH_2\text{-}COOC_2H_5 \end{matrix}\right.$ . . | 1007679, |
| Bernsteinsäure, feste $C_4H_6O_4$ . . . . | 548000, |
| Zwei Mol. Aethylalkohol 2 $C_2H_6O$ . . | 660900. |

Nach diesen Zusammenstellungen ist durchweg die Verbrennungswärme des Aethers nur wenig verschieden von der Summe der Verbrennungswärmen von Säure und Alkohol.

F. Stohmann, C. von Rechenberg, H. Wilsing und P. Rodatz (2) haben nach der unterdefs weiter ausgebildeten Kaliumchloratmethode (3) die Wärmewerthe der wichtigsten *Nährstoffe* und *Körperbestandtheile* theils von Neuem (4) bestimmt. Die nachstehende Tabelle giebt eine übersichtliche Zusammenstellung der gefundenen *Verbrennungswärmen* :

(1) Compt. rend. **99**, 1118 bis 1120. — (2) Landwirthschaftl. Jahrb. 1884, 549 bis 581. — (3) Dieser JB. S. 162; JB. f. 1879, 90. — (4) Vgl. JB. f. 1880, 130.

| Verbindung | Zusammensetzung | Molekulargewicht | Verbrennungswärme | | Bildungswärme |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | 1 Gwthl. | 1 Molekül | |
| Dextrose . . . . . | $C_6H_{12}O_6$ | 180 | 3692 | 664600 | + 313400 |
| Lactose . . . . . | „ | 180 | 3659 | 658600 | + 319400 |
| Arabinose . . . . . | „ | 180 | 3695 | 665100 | + 312900 |
| Milchzucker, kryst. . . | $C_{12}H_{22}O_{11}$, $H_2O$ | 360 | 3667 | 1320100 | + 566900 |
| Rohrzucker . . . . | $C_{12}H_{22}O_{11}$ | 342 | 3959 | 1354000 | + 533000 |
| Milchzucker, wasserfrei . | „ | 342 | 3877 | 1325900 | + 561100 |
| Arabinsäure . . . . | $C_{12}H_{22}O_{11}$ | 342 | 3988 | 1363900 | + 523100 |
| Cellulose . . . . . | $C_6H_{10}O_5$ | 162 | 4146 | 671700 | + 237700 |
| Stärkemehl . . . . | „ | 162 | 4116 | 666800 | + 242200 |
| Inulin . . . . . | „ | 162 | 4042 | 654800 | + 254200 |
| Mannit . . . . . | $C_6H_{14}O_6$ | 182 | 3944 | 717800 | + 329200 |
| Dulcit . . . . . | „ | 182 | 3908 | 711300 | + 335700 |
| Oxalsäure . . . . . | $C_2H_2O_4$ | 90 | 569 | 51210 | + 205790 |
| Bernsteinsäure . . . . | $C_4H_6O_4$ | 118 | 2937 | 346600 | + 236400 |
| Weinsäure . . . . | $C_4H_6O_6$ | 150 | 1744 | 261600 | + 321400 |
| Citronensäure . . . . | $C_6H_8O_7$ | 192 | 2393 | 459460 | + 380540 |
| Benzoësäure . . . . | $C_7H_6O_2$ | 122 | 6268 | 764700 | + 100300 |
| Glycerin . . . . . | $C_3H_8O_3$ | 92 | 4305 | 396100 | + 161900 |
| Capronsäure . . . . | $C_6H_{12}O_2$ | 116 | 7157 | 830200 | + 147800 |
| Oenanthsäure . . . . | $C_7H_{14}O_2$ | 130 | 7584 | 985950 | + 155050 |
| Caprylsäure . . . . | $C_8H_{16}O_2$ | 144 | 7928 | 1141700 | + 162300 |
| Pelargonsäure . . . . | $C_9H_{18}O_2$ | 158 | 8212 | 1297450 | + 169550 |
| Caprinsäure . . . . | $C_{10}H_{20}O_2$ | 172 | 8449 | 1453200 | + 176800 |
| Myristinsäure . . . . | $C_{14}H_{28}O_2$ | 228 | 8989 | 2049500 | + 232500 |
| Palmitinsäure . . . . | $C_{16}H_{32}O_2$ | 256 | 9224 | 2361300 | + 246700 |
| Margarinsäure . . . . | $C_{17}H_{34}O_2$ | 270 | 9323 | 2517100 | + 253900 |
| Stearinsäure . . . . | $C_{18}H_{36}O_2$ | 284 | 9412 | 2673000 | + 261000 |
| Leinöl . . . . . | — | — | 9302 | — | — |
| Olivenöl . . . . . | — | — | 9314 | — | — |
| „ . . . . . | — | — | 9455 | — | — |
| Mohnöl . . . . . | — | — | 9431 | — | — |
| Rüböl . . . . . | — | — | 9481 | — | — |
| „ . . . . . | — | — | 9602 | — | — |
| Aetherischer Auszug von Leinsamen . . . . . | — | — | 9080 | — | — |
| Aetherischer Auszug von Hanfsamen . . . . . | — | — | 9160 | — | — |
| Aetherischer Auszug von Mohnsamen . . . | — | — | 9269 | — | — |
| Aetherischer Auszug von Senfsamen . . . . . | — | — | 9352 | — | — |
| Aetherischer Auszug von Rapssamen . . . . . | — | — | 9404 | — | — |
| Aetherischer Auszug von Rübsensamen . . . | — | — | 9449 | — | — |
| Aetherischer Auszug von Wiesenheu . . . | — | — | 8781 | — | — |
| Aetherischer Auszug von Kleeheu . . . | — | — | 8989 | — | — |

| Verbindung | Zusammensetzung | Molekular-gewicht | Verbrennungswärme | | Bildungswärme |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | 1 Gwthl. | 1 Molekül | |
| Fett verschiedener Thierarten | — | — | 9372 | — | — |
| Ranziges Thierfett | — | — | 9101 | — | — |
| Butterfett | — | — | 9179 | — | — |
| Fibrin | — | — | 5508 | — | — |
| Eieralbumin | — | — | 5577 | — | — |
| Caseïn | — | — | 5715 | — | — |
| Krystallisirtes Eiweifs | — | — | 5595 | — | — |
| Paraglobulin | — | — | 5634 | — | — |
| Conglutin | — | — | 5359 | — | — |
| Mittel der Eiweifsstoffe | — | — | 5565 | — | — |
| Eiweifs nach Abspaltung des Harnstoffs | — | — | 4720 | — | — |
| Fleisch, fett, wasserfrei | — | — | 6031 | — | — |
| Fleisch, fett, mit 73 Proc. Wasser | — | — | 1628 | — | — |
| Fleisch, fett, wasserfrei, nach Abspaltung des Harnstoffs | — | — | 5365 | — | — |
| Fleisch, fett, mit 73 Proc. Wasser, nach Abspaltung des Harnstoffs | — | — | 1449 | — | — |
| Fleisch, entfettet, wasserfrei | — | — | 5321 | — | — |
| Fleisch, entfettet, mit 75 Proc. Wasser | — | — | 1330 | — | — |
| Fleisch, entfettet, wasserfrei, nach Abspaltung des Harnstoffs | — | — | 4508 | — | — |
| Fleisch, entfettet, mit 75 Proc. Wasser, nach Abspaltung des Harnstoffs | — | — | 1127 | — | — |
| Roggenbrot, wasserfrei | — | — | 4411 | — | — |
| „ , frisch | — | — | 2721 | — | — |
| Weizenbrot, wasserfrei | — | — | 4295 | — | — |
| „ , frisch | — | — | 2802 | — | — |
| Harnstoff | $CH_4N_2O$ | 60 | 2465 | 147900 | + 84100 |
| Hippursäure | $C_9H_9NO_3$ | 179 | 5625 | 1006900 | + 149600 |
| Harnsäure | $C_5H_4N_4O_3$ | 168 | 2620 | 440200 | + 167800 |
| Glycocoll | $C_2H_5NO_2$ | 75 | 3050 | 228800 | + 131700 |
| Asparagin | $C_4H_8N_2O_3$ | 132 | 3423 | 451800 | + 200200 |

Berthelot und Guntz (1) fanden die *Absorptionswärme* eines Moleküls *Chlor* durch Kohle zu 13570 cal. Wenn man nun reinen und trockenen Wasserstoff auf mit Chlor beladene Kohle leitet, so bildet sich *Chlorwasserstoff* und gleichzeitig erfolgt eine *Temperaturerniedrigung*, worauf Melsens die genannten Forscher

(1) Compt. rend. **99**, 7 bis 8.

aufmerksam gemacht hatte. Eine nähere Untersuchung ergab durch die Analyse der Producte, daſs auf 1 Volum mit Wasserstoff verbundenen Chlors 7 Volume desselben verdampft waren. Ein Atomgewicht durch Kohle verdichteten Chlors entbindet bei der Vereinigung mit Wasserstoff 22000 — 6800 = + 15200 cal; die Verdampfung von 7 Atomgewichten bindet Wärme im Betrage von 7 . — 6800 = — 47600. Das Ergebniſs der beiden Wirkungen ist + 15200 — 47600 = — 32400 cal. Hiernach erklärt sich die Wärmebindung durch die Verdampfung des auf der Kohle condensirten Chlors, welche gleichzeitig mit dem unter Wärmeentbindung verlaufenden chemischen Proceſs erfolgt.

W. Ramsay (1) hält die übliche Berechnungsweise der *Bildungswärme organischer Verbindungen* aus den Elementen für irrthümlich und sucht den nach Seiner Meinung richtigen Weg zu zeigen. Derselbe verkennt aber vollständig den Begriff der Bildungswärme, als des Energieunterschieds einer Verbindung und der in ihr enthaltenen Elemente im freien Zustande. Zudem liegt einem Theil Seiner Berechnungen eine unerwiesene Hypothese zu Grunde. — J. Sakurai (2) kritisirte Ramsay's Ausführungen, was früher auch schon H. F. Morley (3) gethan hatte.

D. Tommasi (4) findet, daſs die nach dem Gesetz der thermischen Constanten berechnete *Bildungswärme* für Ammoniumhydroxyd beträchtlich von beobachteten Werthen abweicht und schlieſst hieraus auf die *Nichtexistenz des Ammoniumhydroxyds.*

Békétoff (5) hat das *Lithiumoxyd* thermisch untersucht und giebt folgende Zusammenstellung von Bildungswärmen der Oxydations-, Hydratations- und Lösungswärmen :

| | $M_2 + O$ | $M_2O + H_2O$ | $M_2O + Aq$ |
|---|---|---|---|
| Lithium 7 (14) . . | 140000 | 13000 | 26000 |
| Natrium 23 (46) . . | 108000 | 35400 | 55000 |
| Kalium 39 (78) . . | 97000 | 42000 | 67000 |

(1) Chem. News. **50**, 15. — (2) Daselbst **50**, 284. — (3) Daselbst **50**, 32. — (4) Compt. rend. **98**, 812. — (5) Bull. soc. chim. [2] **41**, 311 bis 312.

G. André (1) hat die Bildungswärme der vorher analysirten *Oxychloride des Quecksilbers* bestimmt bei 9°.

1) $HgO . HgCl_2$, dargestellt durch sechsstündiges Erhitzen der Componenten auf 300° in zugeschmolzenen Röhren :

$HgO . HgCl_2 + 2 HCl$ (verd.) . . . . . + 14000,
$HgO$ + „ = $HgCl_2$ (gelöst) + 20400,
$HgCl_2$ + Wasser = „ . — 3100;
wonach $HgO + HgCl_2 = HgO . HgCl_2$ . . . . . + 3300.

2) $2 HgO . HgCl_2$, dargestellt auf nassem Weg nach Millon :

$2 HgO . HgCl_2 + 4 HCl$ (verd.) . . . . . + 31400,
wonach $2 HgO + HgCl_2 = 2 HgO . HgCl_2$ . . . . + 6300.

Die auf trockenem Wege bei 300° dargestellte Verbindung gab als Lösungswärme in verdünnter Salzsäure + 31600 cal und demnach als Bildungswärme + 6100 cal.

3) $3 HgO . HgCl_2$, dargestellt auf nassem Wege nach Millon :

$3 HgO . HgCl_2 + 6 HCl$ (verd.) . . . . + 50200,
wonach $3 HgO + HgCl_2 = 3 HgO . HgCl_2$ . . . . + 7900.

4) $4 HgO . HgCl_2$, erhalten auf nassem Wege nach Millon :

$4 HgO . HgCl_2 + 8 HCl$ (verd.) . . . . . + 68640,
wonach $4 HgO + HgCl_2 = 4 HgO . HgCl_2$ . . . . + 9860.

Die auf trockenem Weg erhaltene Verbindung gab als Lösungswärme in verdünnter Salzsäure + 69100 cal und demnach als Bildungswärme + 9400.

Derselbe (2) hat auch die Bildungswärme der *Oxybromide des Quecksilbers* bei 9° bestimmt. Dieselben waren durch sechsstündiges Erhitzen der Componenten in zugeschmolzenen Röhren dargestellt und ihre Zusammensetzung durch Analysen bestätigt worden. Sie sind eisengrau, krystallinisch und geben mit Kali gelbes Quecksilberoxyd.

(1) Compt. rend. **98**, 298 bis 300; Ann. chim. phys. [6] **3**, 116 bis 123; Bull. soc. chim. [2] **41**, 274 bis 279. — (2) Compt. rend. **98**, 515 bis 516; Ann. chim. phys. [6] **3**, 123 bis 125; Bull. soc. chim. [2] **41**, 279 bis 280.

1) $HgO . HgBr_2$ + 10 HBr (gelöst) = 2 ($HgBr_2$ . 4 HBr) (gelöst) + $H_2O$ + 35480,
$HgO$ (fest) + 6 HBr (gelöst) = $HgBr_2$ . 4 HgBr (gelöst) + $H_2O$ + 35200,
$HgBr_2$ (fest) + 4 HBr (gelöst) = $HBr_2$ . 4 HBr (gelöst) . + 3600;
wonach $HgO + HgBr_2 = HgO . HgBr_2$ . . . . . . + 3320.

2) $2 HgO . HgBr_2$ + 16 HBr (gelöst) = 3 ($HgBr_2$ . 4 HBr) (gelöst) + 2 $H_2O$ + 69600,
wonach $2 HgO + HgBr_2 = 2 HgO . HgBr_2$ . . . . . . + 4400.

3) $3 HgO . HgBr_2$ + 22 HBr (gelöst) = 4 ($HgBr_2$ . 4 HBr) (gelöst) + 3 $H_2O$ + 102880
wonach $3 HgO + HgBr_2 = 3 HgO . HgBr_2$ . . . . . . + 6320.

4) $4 HgO . HgBr_2$ + 28 HBr (gelöst) = 5 ($HgBr_2$ . 4 HBr) (gelöst) + 4 $H_2O$ + 136600,
wonach $4 HgO + HgBr_2 = 4 HgO . HgBr_2$ . . . . . . + 7800.

G. André (1) giebt folgende Zusammenstellung seither (2) von Ihm bestimmter Bildungswärmen von *Oxychloriden* und *Oxybromiden* :

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $CaCl_2$ | (fest) | + 3 CaO | (fest) | + 16 $H_2O$ | (flüssig) | + 92000, |
| $BaCl_2$ | „ | + BaO | „ | + 5 $H_2O$ | „ | + 38780, |
| $SrCl_2$ | „ | + SrO | „ | + 9 $H_2O$ | „ | + 48880, |
| $MgCl_2$ | „ | + MgO | (Hydrat) | + 16 $H_2O$ | (flüssig) | + 41400, |
| $ZnCl_2$ | „ | + 4 ZnO | (fest) | + 11 $H_2O$ | (flüssig) | + 6400, |
| „ | „ | + 3 ZnO | „ | + 5 $H_2O$ | „ | + 5200, |
| „ | „ | + 5 ZnO | „ | + 8 $H_2O$ | „ | + 5000, |
| „ | „ | + 8 ZnO | „ | + 10 $H_2O$ | „ | + 2800, |
| $ZnBr_2$ | „ | + 4 ZnO | „ | + 13 $H_2O$ | „ | + 3400, |
| „ | „ | + 6 ZnO | „ | + 35 $H_2O$ | „ | + 6200, |
| $PbCl_2$ | „ | + PbO | „ | | | + 6520, |
| „ | „ | + 2 PbO | „ | | | + 9240, |
| „ | „ | + 3 PbO | „ | | | + 10600, |
| $PbBr_2$ | „ | + PbO | „ | | | + 4000, |
| „ | „ | + 2 PbO | „ | | | + 6060, |
| „ | „ | + 3 PbO | „ | | | + 8400, |

(1) Ann. chim. phys. [6] 3, 126. — (2) JB. f. 1881, 1117; f. 1882, 127; f. 1883, 165; dieser JB. S. 211.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $HgCl_2$ (fest) | + HgO | (fest) | . . . . . . . . . . | + 3300 [1]), |
| " " | + 2 HgO | " | . . . . . . . . . . | { + 6300 [2]), + 6100 [1]), |
| " " | + 3 HgO | " | . . . . . . . . . . | + 7900 [1]), |
| " " | + 4 HgO | " | . . . . . . . . . . | { + 9860 [2]), + 9400 [1]), |
| $HgBr_2$ " | + HgO | " | . . . . . . . . . . | + 3320 [1]), |
| " " | + 2 HgO | " | . . . . . . . . . . | + 4400 [1]), |
| " " | + 3 HgO | " | . . . . . . . . . . | + 6320 [1]), |
| " " | + 4 HgO | " | . . . . . . . . . . | + 7800 [3]). |

[1]) Auf trockenem Wege dargestellt. — [2]) Auf nassem Wege dargestellt. — [3]) Auf beiden Wegen dargestellt.

Derselbe (1) fügt folgende Bildungswärmen von *ammoniakalischen Zinkbromiden* den früher (2) schon mitgetheilten der Chloride bei:

| | | |
|---|---|---|
| $3 ZnBr_2$ (fest) | + 6 $NH_3$ (Gas) + $H_2O$ (flüssig) . . | + 132100, |
| " " | + 8 $NH_3$ " + 2 $H_2O$ " . . | + 154100, |
| $2 ZnBr_2$ " | + 10 $NH_3$ " . . . . . . . . | + 164480, |
| $ZnBr_2$ " | + 2 $NH_4Br$ (Gas) + $H_2O$ (flüssig) . . | + 5860. |

Ch. Truchot (3) hat die *Kieselfluorwasserstoffsäure* thermochemisch untersucht. Sehr reines Fluorsilicium von der Dampfdichte 3,6 wurde durch starkes Erhitzen des Kieselfluorbaryums erhalten. Beim Einleiten von 3 Molekülen ($3 SiF_4 = 312 g$) in Wasser wurden + 66600 cal entwickelt, indem 1 Molekül $SiF_4 . 2 HF$ der gebildeten Kieselfluorwasserstoffsäure in etwa 800 Molekülen Wasser gelöst war, was mit den Beobachtungen von Hammerl (4) übereinstimmt. Beim Einleiten von Siliciumfluorid in wässerige Fluorwasserstoffsäure fand für die Bildung von 1 Molekül Kieselfluorwasserstoffsäure ($SiF_4 . 2 HF = 144 g$), welche wasserfrei gedacht in etwa 700 Molekülen Wasser gelöst war, eine Wärmeentbindung von + 34000 cal statt. Ein unterhalb 0° erhaltenes Hydrat $SiF_4 . 2 HF . 4 H_2O$ gab bei der Lösung in 500 Molekülen Wasser ungefähr + 8000 cal. Selbst bei — 30° konnte Siliciumfluorid und wasserfreier Fluorwasserstoff nicht vereinigt werden.

(1) Ann. chim. phys. [6] 3, 127. — (2) JB. f. 1882, 127. — (3) Compt. rend. 98, 821 bis 824. — (4) JB. f. 1880, 138.

Ch. Truchot (1) hat die Bildungswärmen der *kieselfluorwasserstoffsauren Alkalien* bestimmt.

1. Einwirkung des *Siliciumfluorids* auf Alkalifluoride.

$SiF_4$ (Gas) + 2 KF (1 Mol. in 4 Litern) = $SiF_4$ . 2 KF (unlöslich) . + 45600,
„ + 2 NaF „ = $SiF_4$ . 2 NaF (unlöslich) . + 36600,
„ + 2 LiF (unlösl.) (in 4 Litern) = $SiF_4$ . 2 LiF (gelöst) . . + 27000.

Ein Ueberschufs an Alkalifluorid ist ohne Einflufs. Kieselfluorwasserstoffsaures Natrium ist ganz unlöslich in der Lösung des Fluorids. Das sehr wenig in Wasser lösliche Lithiumfluorid war in Wasser suspendirt; dagegen ist das kieselfluorwasserstoffsaure Lithium sehr löslich und bildet bekanntlich das Hydrat $SiF_4 . 2 LiF . 2 H_2O$, welches sich bei 100° zersetzt. Die Lösungswärme des wasserfreien Salzes wurde gefunden zu $SiF_4$ . 2 SiF (fest) + 800 $H_2O$ = $SiF_4$ . 2 LiF . 2 $H_2O$ (gelöst) . . . + 184 cal. Aus diesen Zahlen und den schon bekannten (2) Lösungswärmen der Fluoride des Kaliums und Natriums folgt :

$SiF_4$ (Gas) + 2 KF (fest) = $SiF_4$ . 2 KF (fest) . . + 52800,
„ + 2 NaF (fest) = $SiF_4$ . 2 NaF (fest) . . + 35400,
„ + 2 LiF (fest) = $SiF_4$ . 2 LiF (fest) . . + 25160.

2. Einwirkung des Siliciumfluorids auf verdünnte Alkalien.

Dieses Verfahren ist nur auf Kali anwendbar, da Natron und Lithion dadurch keine kieselfluorwasserstoffsauren Salze, sondern nur Fluoride bilden :

3 $SiF_4$ (Gas) + 4 KOH (1 Aeq. in 3 Liter) = 2 ($SiF_4$ . 2 KF) (gefällt) + $SiO_2$ . 2 $H_2O$ (unlösl.) . + 165880,
3 $SiF_4$ (Gas) + 4 KOH (fest) = 2 ($SiF_4$ . 2 KF) (fest) . . . . . +215880;
$SiF_4$ (Gas) + 4 NaOH (1 Aeq. in 2 Liter) = 4 NaF (gelöst) + $SiO_2$ . 2 $H_2O$ (unlöslich) . + 65400,
$SiF_4$ (Gas) + 4 NaOH (fest) = 4 NaF (fest) + $SiO_2$ . 2 $H_2O$ (fest) . + 107000;
$SiF_4$ (Gas) + 4 LiOH (1 Aeq. in 3 Liter) = 4 $LiF_4$ (unlöslich) + $SiO_2$ . 2 $H_2O$ (ungelöst) . + 69200,
$SiF_4$ (Gas) + 4 LiOH (fest) = 4 $LiF_4$ (fest) + $SiO_2$ . 2 $H_2O$ (fest) . + 92480,

da die Lösungswärme des *Lithions* gefunden wurde zu LiOH

(1) Compt. rend. 98, 1330 bis 1333. — (2) Vgl. JB. f. 1883, 167.

$+ 400\,H_2O = LiOH$ (gelöst) ... $+ 5820$. Thomsen hatte die Bildungswärme des *Natriumfluorids* gefunden zu

$NaOH$ (1 Aeq. in 2 Liter) $+ HF$ (1 Aeq. in 2 Liter) $= NaF$ (gelöst) $+ 16800$;

setzt man nun in die obige Reaction:

$SiF_4$ (Gas) $+ 4\,NaOH$ (1 Aeq. in 2 Liter) $= 4\,NaF$ (gelöst) $+ SiO_2 . 2\,H_2O$ (unlösl.) $+ 65400$

H statt Natrium ein, so findet man

$SiF_4$ (Gas) $+ 4\,HOH + n\,H_2O = 4\,HF$ (verd.) $+ SiO_2 . 2\,H_2O$ .. 0 cal ungefähr;

wonach es sich erklärt, daſs die Reaction von Siliciumfluorid auf Wasser nicht in dieser Weise verläuft.

3. Einwirkung der Kieselfluorwasserstoffsäure auf verdünnte Alkalien.

Die *Kieselfluorwasserstoffsäure* war durch Einwirkung von reinem Siliciumfluorid auf reine concentrirte Fluorwasserstoffsäure dargestellt und das gebildete Tetrahydrat (1) durch mehrmalige Krystallisation gereinigt worden:

$SiF_4 . 2\,HF$ (1 Aeq. in 3 Liter) $+ 2\,KOH$ (1 Aeq. in 3 Liter) $= SiF_4 . 2\,KF$ (fest) $+ 2\,H_2O$ . $+ 44000$,

$SiF_4 . 2\,HF$ (1 Aeq. in 3 Liter) $+ 2\,NaOH$ (1 Aeq. in 3 Liter) $= SiF_4 . 2\,NaF$ (fest) $+ 2\,H_2O$ . $+ 31600$,

$SiF_4 . 2\,HF$ (1 Aeq. in 6 Liter) $+ 2\,LiOH$ (1 Aeq. in 6 Liter) $= SiF_4 . 2\,LiF$ (fest) $+ 2\,H_2O$ . $+ 28600$;

wonach

$SiF_4 . 2\,HF . 4\,H_2O$ (fest) $+ 2\,KOH$ (fest) $= SiF_4 . 2\,KF$ (fest) $+ 2\,H_2O$ (fest) . $+ 79800$,

$SiF_4 . 2\,HF . 4\,H_2O$ (fest) $+ 2\,NaOH$ (fest) $= SiF_4 . 2\,NaF$ (fest) $+ 2\,H_2O$ (fest) . $+ 62000$,

$SiF_4 . 2\,HF . 4\,H_2O$ (fest) $+ 2\,LiOH$ (fest) $= SiF_4 . 2\,LiF$ (fest) $+ 2\,H_2O$ (fest) . $+ 49200$.

Für Natron und Lithion erhält man ferner

$SiF_4 . 2\,HF$ (1 Aeq. in 6 Liter) $+ 6\,NaOH$ (1 Aeq. in 2 Liter) $= 6\,NaF$ (gelöst) $+ SiO_2 . 2\,H_2O$ (gelöst) . $+ 66600$,

$SiF_4 . 2\,HF$ (1 Aeq. in 6 Liter) $+ 6\,LiOH$ (1 Aeq. in 2 Liter) $= 6\,LiF$ (gelöst) $+ SiO_2 . 2\,H_2O$ (gelöst) . $+ 69500$;

(1) Siehe diesen JB. S. 213.

wonach

$$SiF_4 . 2\,HF . 4\,H_2O\ (fest) + 6\,NaOH\ (fest) = 6\,NaF\ (fest) + SiO_2 . 2\,H_2O\ (fest) + 6\,H_2O \quad + 137000,$$

$$SiF_4 . 2\,HF . 4\,H_2O\ (fest) + 6\,LiOH\ (fest) = 6\,LiF\ (fest) + SiO_2 . 2\,H_2O\ (fest) + 6\,H_2O \quad + 112300.$$

Guntz (1) hat die Gleichgewichtszustände des *Fluorwasserstoff-Fluorkaliums* in Lösungen thermisch untersucht, nachdem Er (2) die Bildungswärme KF (fest) + HF (Gas) = KF . HF (fest) ... + 21040 cal bestimmt hatte. Für den gelösten Zustand dagegen wurde nunmehr beobachtet:

| | | |
|---|---|---|
| KF (1 Aeq. in 1 kg) + HF (1 Aeq. in 1 kg) = | KF . HF (gelöst) | — 350, |
| KF (1 Aeq. in 2 kg) + HF (1 Aeq. in 2 kg) = | „ | — 330, |
| KF (1 Aeq. in 4 kg) + HF (1 Aeq. in 4 kg) = | „ | — 330. |

Hiernach wurde die *specifische Wärme* der Lösungen des Fluorhydrats, von 1 Aeq. in 1 l zu 0,949 und von 0,5 Aeq. in 1 Liter zu 0,976 bestimmt; ferner folgende *Verdünnungswärmen* gefunden:

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1 Aeq. KF . HF (2 Aeq. in 1 Liter) | bei der Verdünnung auf | (1 Aeq. in 1 Liter) | — 225, |
| „ (1 Aeq. in 1 Liter) | „ „ „ „ | (1 Aeq. in 2 Liter) | — 80, |
| „ (1 Aeq. in 2 Liter) | „ „ „ „ | (1 Aeq. in 4 Liter) | ± 0. |

Nach diesen Zahlen ändert sich mit der Verdünnung das Verhältnifs des gelösten wirklichen Fluorhydrats. Weiterhin wurden die nachstehenden Beobachtungen ausgeführt gegen 10°:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| KF (1 Aeq. in 2 kg) | bei der Einwirkung auf | HF | (1 Aeq. in 2 kg) | — 33, |
| „ | „ | $^1/_2$ HF | „ | — 51, |
| „ | „ | 5 HF | „ | — 78; |
| HF (1 Aeq. in 2 kg) | „ | KF | „ | — 33, |
| „ | „ | $^1/_2$ KF | „ | — 36, |
| „ | „ | 5 KF | „ | — 54. |

Hiernach wird geschlossen: Wenn eine Flüssigkeit von der vorliegenden Verdünnung gleiche Aequivalente Kaliumfluorid und Fluorwasserstoff enthält, so ist die Dissociation zweimal soweit vorgeschritten als bei einem grofsen Ueberschufs des neutralen

(1) Compt. rend. **98**, 428 bis 431; Ann. chim. phys. [6] **3**, 21 bis 31. — (2) JB. f. 1883, 167.

Salzes, und zwei und ein halbmal soweit als bei einem grofsen Ueberschufs der Säure.

Derselbe (1) giebt folgende Bildungswärmen der *Chloride* und *Oxychloride* des *Antimons* :

$Sb_2O_3$ (wasserfrei prismatisch) + 6 HCl (Gas) = 2 $SbCl_3$ (fest) + 3 $H_2O$ (fest) . + 94480,
$Sb_2O_3$ (kryst. prismatisch) + 2 HCl (Gas) = 2 SbOCl (fest) + $H_2O$ (fest) . + 38800,
4 $Sb_2O_3$ (fest prismatisch) + 4 HCl (Gas) = 2 $Sb_4O_5Cl_2$ + 2 $H_2O$ (fest) . + 82400.

Derselbe (2) hat das *Antimonfluorid* thermisch untersucht, welches nicht nur nicht durch Wasser zersetzt wird, sondern aus den Lösungen beim Verdunsten auf dem Wasserbad auskrystallisirt. Es ergaben sich folgende *Lösungswärmen des krystallisirten Antimonfluorids in Wasser* bei 13° sowie specifische Wärmen der Lösungen :

| | Lösungswärme | spec. Wärme |
|---|---|---|
| $SbF_3$ + 101 $H_2O$ . . . | − 1420 | 0,898 |
| „ + 229 $H_2O$ . . . | − 1610 | 0,944 |
| „ + 407 $H_2O$ . . . | − 2000 | 0,972 |
| $SbF_3$ + 89 $H_2O$ . . . | − 1260 | 0,893 |
| „ + 274 $H_2O$ . . . | − 1700 | 0,956 |
| $SbF_3$ + 58 $H_2O$ . . . | − 1160 | 0,806 |
| „ + 219 $H_2O$ . . . | − 1620 | 0,942 |
| „ + 344 $H_2O$ . . . | − 1880 | 0,963 |
| $SbF_3$ + 111 $H_2O$ . . . | − 1410 | — |
| „ + 221 $H_2O$ . . . | − 1680 | — |

ferner folgende Lösungswärmen in wässeriger *Fluorwasserstoffsäure* :

| | |
|---|---|
| $SbF_3$ + 1,358 (HF + 110 $H_2O$) . . . | − 30 |
| „ + 2,629 „ . . . | + 90 |
| „ + 4,104 „ . . . | + 240 |
| $SbF_3$ + 2,031 „ . . . | + 80 |
| „ + 4,310 „ . . . | + 290 |
| „ + 6,601 „ . . . | + 290 |

(1) Compt. rend. **98**, 512 bis 514; Ann. chim. phys. [6] **3**, 53 bis 59; Bull. soc. chim. [2] **41**, 373 bis 377. — (2) Compt. rend. **98**, 300 bis 303; Ann. chim. phys. [6] **3**, 47 bis 53; Bull. soc. chim. [2] **41**, 370 bis 373.

Wenn also mehr als 4 Aequivalente Fluorwasserstoffsäure auf 1 Molekül Antimonfluorid kommen, so verursacht ein weiterer Zusatz von Säure keine bemerkenswerthe Wärmeentbindung. Die Wärmeentwickelung ist die algebraische Summe der Verdünnung des Fluorids und der Einwirkung der Fluorwasserstoffsäure auf dasselbe. Weiter betrug die Wärmeentwickelung bei der Lösung des prismatischen *Antimonoxyds* $Sb_2O_3$ in einem grofsen Ueberschufs von wässeriger Fluorwasserstoffsäure

(1 Aeq. in 2 kg und 14 Aeq. Säure auf 1 Mol. Oxyd) . . . + 20200 cal.

Man findet sonach

$Sb_2O_3$ (prismatisch) + 6 HF (Gas) = 2 $SbF_3$ (fest) + 3 $H_2O$ . . . + 95600.

Diese Bildungswärme erklärt die Unzersetzbarkeit des *Antimonfluorids* durch Wasser.

Guntz (1) fand die *Umwandlungswärme des prismatischen Antimonoxyds* $Sb_2O_3$ *in oktaëdrisches* zu + 1200 cal. Denn die Lösungswärme in Fluorwasserstoffsäure betrug für oktaëdrisches $Sb_2O_3$ . . . + 19000 cal und für prismatisches $Sb_2O_3$ . . . + 20200 cal. Das *amorphe* Antimonoxyd hat die gleiche Lösungswärme wie das prismatische.

Derselbe (2) hat die Bildungswärme der *Fluoride des Silbers, des Magnesiums und des Blei's* bestimmt. Die *Neutralisationswärme* des *Silberoxyds* durch gelösten *Fluorwasserstoff* wurde durch Zersetzung einer Lösung von Silberfluorid (1 Aeq. in 2 Litern) durch Kali (1 Aeq. in 2 Litern) ermittelt für 10° zu + 14300 cal für $Ag_2O$ und der gleiche Werth durch Lösen von gefälltem Silberoxyd in einer äquivalenten Menge Fluorwasserstoffsäure erhalten. Die *Lösungswärme* des wasserfreien Silberfluorids AgF in einer grofsen Menge Wasser wurde gegen 10° gefunden zu + 3400 cal. Aus diesen Zahlen folgt :

$Ag_2O$ (fest) + 2 HF (Gas) = 2 AgF (fest) + $H_2O$ (fest) . . . . . + 32800.

Die Lösungswärme des wasserhaltigen Silberfluorids AgF . 2 $H_2O$ in einer grofsen Menge Wasser gegen 10° war — 1500 cal. Hiernach entwickelt die Bindung der 2 Moleküle Wasser an wasserfreies

(1) Compt. rend. **98**, 303. — (2) Daselbst **98**, 819 bis 821; Ann. chim. phys. [6] **3**, 42 bis 47.

Silberfluorid + 4900 cal. — Die *Neutralisationswärme* der *Magnesia* durch *Fluorwasserstoffsäure* wurde durch Zersetzung einer Magnesiumsulfatlösung (1 Aeq. in 2 Litern) durch eine äquivalente Menge Kaliumfluorid bestimmt.

$Mg(OH)_2$ (gefällt) + 2 HF (gelöst, 1 Aeq. in 2 kg) = $MgF_2$ (gefällt) + $2 H_2O$ . + 30400,
wonach $Mg(OH)_2$ (fest) + 2 HF (Gas) = $MgF_2$ (fest) + $2 H_2O$ (fest) . + 56800.

Für das *Bleifluorid* wurde die *Neutralisationswärme* durch Fällung einer Lösung von Bleinitrat (1 Aeq. in 2 Litern) durch eine Lösung von Kaliumfluorid (1 Aeq. in 2 kg) gemessen bei 10° :

$Pb(OH)_2$ (fest) + 2 HF (gelöst, 1 Aeq. in 2 Litern) = $PbF_2$ (gefällt) + $2 H_2O$ . + 22200,
wonach $Pb(OH)_2$ (fest) + 2 HF (Gas) = $PbF_2$ (fest) + $2 H_2O$ (fest) . + 48600.

Derselbe (1) hat Seine (2) seitherigen thermischen Untersuchungen der Verbindungen des *Fluors* mit den *Metallen* in einer ausführlichen Abhandlung mitgetheilt, der folgende vergleichende Zusammenstellungen entnommen seien :

| Bildungswärme der Fluoride aus gasf. HF und der entsprechenden Chloride | | | | Unterschied |
|---|---|---|---|---|
| KCl | + 49200 | KF | + 38200 | + 11000 |
| NaCl | + 43400 | NaF | + 39900 | + 3500 |
| $NH_4Cl$ | + 42500 | $NH_4F$ | + 37300 | + 5200 |
| ½ $CaCl_2$ | + 25700 | ½ $CaF_2$ | + 33300 | — 7600 |
| ½ $SrCl_2$ | + 32200 | ½ $SrF_2$ | + 35900 | — 2700 |
| ½ $BaCl_2$ | + 37000 | ½ $BaF_2$ | + 35700 | + 1300 |
| ½ $MgCl_2$ | + 14800 | ½ $MgF_2$ | + 28400 | — 13600 |
| ½ $PbCl_2$ | + 29600 | ½ $PbF_2$ | + 24300 | + 5300 |
| AgCl | + 38300 | AgF | + 16400 | + 21900 |

| Bildungswärme der Fluoride aus flüssigem HF und der entsprechenden Sulfate. | | | | Unterschied |
|---|---|---|---|---|
| ½ $K_2SO_4$ | + 41200 | KF | + 31000 | + 10200 |
| ½ $Na_2SO_4$ | + 35200 | NaF | + 32700 | + 2500 |
| ½ $(NH_4)_2SO_4$ | + 34200 | $NH_4F$ | + 30100 | + 4100 |
| ½ $CaSO_4$ | + 25200 | ½ $CaF_2$ | + 26100 | — 900 |
| ½ $SrSO_4$ | + 30000 | ½ $SrF_2$ | + 28700 | + 1300 |
| ½ $BaSO_4$ | + 33500 | ½ $CaF_2$ | + 28500 | + 5000 |
| ½ $MgSO_4$ | + 15900 | ½ $MgF_2$ | + 21200 | + 5300 |
| ½ $PbSO_4$ | + 20400 | ½ $PbF_2$ | + 17100 | + 3300 |
| ½ $Ag_2SO_4$ | + 18400 | AgF | + 9200 | + 9200 |

(1) Ann. chim. phys. [6] 3, 5 bis 66. — (2) JB. f. 1883, 166 bis 167; dieser JB. S. 216 bis 219.

Neutralisationswärmen.

| Base | HCl | HF | $^1/_2 H_2SO_4$ |
|---|---|---|---|
| $^1/_2 K_2O$ | + 13700 | + 16100 | + 15700 |
| $^1/_2 Na_2O$ | + 13700 | + 16300 | + 15850 |
| $NH_3$ | + 12450 | + 15200 | + 14500 |
| $^1/_2 CaO$ | + 14000 | + 18600 | + 15600 |
| $^1/_2 SrO$ | + 14000 | + 17900 | + 15400 |
| $^1/_2 BaO$ | + 13850 | + 17400 | + 18400 |
| $^1/_2 MgO$ | + 13800 | + 15200 | + 15600 |
| $^1/_2 PbO$ | + 10700 [1] | + 11100 | + 10700 |
| $^1/_2 Ag_2O$ | + 20100 | + 7300 | + 7200 |

[1]) $PbCl_2$ gefällt.

Berthelot und Guntz (1) haben Beobachtungen bezüglich der gegenseitigen *Verdrängung des Fluorwasserstoffs* durch *andere Säuren* mitgetheilt. Bezüglich der Entgegenstellung des Fluorwasserstoffs und *Chlorwasserstoffs* in den *Kaliumsalzen* würden die vier möglichen Reactionen für vergleichbare Zustände folgende Wärmeentwickelungen geben :

2 HF (Gas) + 2 KCl (fest) = 2 KF (fest) + 2 HCl (Gas) . . . . — 22000,
" = KF . HF (fest) + KCl (fest) + HCl (Gas) + 10000,
2 HCl (Gas) + 2 KF (fest) = 2 KCl (fest) + 2 HF (Gas) . . . . + 22000,
" = KF . HF (fest) + KCl (fest) + HCl (Gas) + 32000.

In jedem Falle entspricht das thermische Maximum der Bildung des Fluorhydrats des Fluorids. Dementsprechend ergab der Versuch beim Ueberleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in der Kälte über trockenes, in einem Platinschiffchen enthaltenes Kaliumfluorid eine Absorption von Chlorwasserstoff ohne Entbindung von Fluorwasserstoff unter Bildung von Kaliumfluorid-Fluorwasserstoff. Ebenso wird Kaliumchlorid durch Fluorwasserstoff in Kaliumfluorid-Fluorwasserstoff verwandelt unter Entwickelung von Chlorwasserstoff. Bei Temperaturerhöhung kommt Dissociation ins Spiel : das Fluorhydrat zersetzt sich zu neutralem Salz und entweichendem Fluorwasserstoff. Daher wird bei andauerndem Zuströmen von Chlorwasserstoff eine neue Menge des Fluorids

(1) Compt. rend. **98**, 395 bis 399; Ann. chim. phys. [6] **3**, 355 bis 360.

angegriffen unter Bildung einer neuen Menge von Chlorid und Fluorhydrat des Fluorids, welches letztere seinerseits durch Wärme wieder zersetzt wird, bis endlich alles Fluorid in Chlorid umgewandelt ist. Wenn umgekehrt Fluorwasserstoff über das Chlorid geleitet wird, so wird nach und nach das Chlorid in Fluorid umgewandelt, welcher Vorgang sich in ähnlicher Weise erklärt. In Lösungen finden dieselben Reactionen statt unter ungleicher Vertheilung des Metalls zwischen den beiden Säuren:

| | | | |
|---|---|---|---|
| HF (1 Aeq. in 2 l) | + KCl (1 Aeq. in 2 l), | gegen 8° . . | + 180, |
| HCl „ | + KF „ | „ . . | — 2180. |

Dieselben Schlüsse gelten für die gegenseitige Verdrängung von Salpetersäure und Fluorwasserstoffsäure, indem das Fluorhydrat der größten Wärmeentbindung entspricht. In gleicher Weise wird den berechneten Wärmeentwickelungen entsprechend in trockenem wie in gelöstem Zustand der *Fluorwasserstoff* theilweise durch *Essigsäure* verdrängt, da Fluorhydrat des Fluorids sich bildet. Für Lösungen z. B. ergab sich bei 10°:

| | | |
|---|---|---|
| $C_2H_4O_2$ (1 Aeq. in 2 Litern) | + KF (1 Aeq. in 2 Litern) . . . | — 430, |
| HF „ | + $KC_2H_3O_2$ „ . . . | + 2800. |

Hierzu steht in interessantem Gegensatz die Beständigkeit des Sulfats gegenüber der Essigsäure, welcher Unterschied von Neuem die entwickelten thermischen Theorien bestätige. In Uebereinstimmung mit diesen verdrängen sich auch *Cyanwasserstoff* und Fluorwasserstoff gegenseitig.

Berthelot und Guntz (1) haben bezüglich der *Gleichgewichts*zustände zwischen *Chlorwasserstoffsäure* und *Fluorwasserstoffsäure* folgende Beobachtungen gemacht:

| | | | |
|---|---|---|---|
| HCl (1 Aeq. in 2 l) | + KF (1 Aeq. in 2 l), | gegen 8° . . . | — 2180, |
| „ „ | + 2 KF „ | „ . . . | — 2650, |
| „ „ | + 4 KF „ | „ . . . | — 2600; |
| HF „ | + KCl „ | „ . . . | + 170, |
| „ „ | + 2 KCl „ | „ . . . | + 250, |
| „ „ | + 4 KCl „ | „ . . . | + 340; |

(1) Compt. rend. 98, 463 bis 467; Ann. chim. phys. [6] 3, 362 bis 368; Bull. soc. chim. [2] 41, 582 bis 586.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| KCl | (1 Aeq. in 2 l) | + HF | (1 Aeq. in 2 l), gegen 8° | . . . | + 170, |
| „ | „ | + 2 HF | „ „ | . . . | + 210; |
| KF | „ | + HCl | „ „ | . . . | — 2180, |
| „ | „ | + 2 HCl | „ „ | . . . | — 2320, |
| „ | „ | + 4 HCl | „ „ | . . . | — 2300. |

Fluorwasserstoff und Chlorwasserstoff können sich gegenseitig verdrängen in Folge der Bildung von Fluorhydraten der Fluoride (1). Die verschiedenen Grade der Dissociation des Fluorhydrats regeln die Gleichgewichtszustände zwischen den beiden Säuren selbst, welche sich gründen auf das Bestehen des sauren Salzes, auf sein thermisches Uebergewicht und auf seine theilweise Dissociation durch das Lösungsmittel, ganz wie bei den gegenseitigen Verdrängungen und den Gleichgewichtszuständen zwischen Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure (2).

Berthelot (3) knüpfte hieran Bemerkungen über den Grundsatz des *Arbeitsmaximums*. Bei chemischen Erscheinungen werde Wärme nur absorbirt in Folge von Dissociation oder von Zustandsänderungen.

De Forcrand (4) hat die *Natrium-Sulfite* und *-Disulfite* thermisch untersucht. Die *Lösungswärme* von *Natriumsulfit* $Na_2SO_3 . 7 H_2O$ wurde gefunden zu — 11100 cal, von $Na_2SO_3$ zu + 2500 cal; demnach ist die *Hydratationswärme:*

$Na_2SO_3$ (fest) + 7 $H_2O$ (fest) = $Na_2SO_3$, 7 $H_2O$ (fest) . . + 3500,
„ + 7 $H_2O$ (flüssig) = „ . . + 13600.

Zwischen 8° und 10° wurden folgende *Neutralisationswärmen* beobachtet:

$SO_2$ (64 g in 4 Litern) + $Na_2O$ (31 g in 2 Litern) . . . . + 15200 . 2,
„ + $^1/_2 Na_2O$ „ . . . . + 16650;

wonach

$NaHSO_3$ (verd.) + $^1/_2 Na_2O$ (verd.) . . . + 13910.

Der Zusatz von überschüssigem $^1/_2 Na_2O$ (gelöst) zu $Na_2SO_3$ (gelöst) entwickelte + 640 cal. Hiernach und aus den Bildungs-

(1) Dieser JB. S. 220. — (2) Vgl. Berthelot, JB. f. 1872, 86 bis 89. — (3) Ann. chim. phys. [6] **3**, 368 bis 373. — (4) Compt. rend. **99**, 738 bis 741; Bull. soc. chim. [2] **41**, 436 bis 441; Ann. chim. phys. [6] **3**, 242 bis 249.

wärmen der gelösten schwefligen Säure und des gelösten Natrons ergeben sich die *Bildungswärmen* :

$S + O_3 + Na_2 = Na_2SO_3$ (fest) . . . . . + 261000,
$SO_2$ (Gas) + $Na_2O$ (wasserfrei) = $Na_2S_2O_5$ (fest) + 91500.

Das *Natriumdisulfit* $Na_2S_2O_5$ scheidet sich in der Kälte ab aus Lösungen, welche man durch Sättigen von schwefliger Säure mit Krystallen von Natriumcarbonat erhält, beim langsamen Verdunsten in einer Atmosphäre von trockenem Schwefeldioxyd in grofsen, an der Luft unveränderlichen Krystallen. Es entspricht dem von Berthelot (1) bestimmten Kaliummetasulfit. Mit 60 Thln. Wasser ergab sich bei 10° die *Lösungswärme* —5240. Die sofortige Behandlung der Lösung mit 2 Aeq. Natron entwickelte + 28200 cal. Die Lösung der festen Verbindung in verdünnter Natronlösung ergab + 23220 cal; welche Zahl durch Zufügung der Lösungswärme in Wasser — 5240 mit entgegengesetztem Vorzeichen + 28460 cal ergiebt. Endlich ergab die Mischung der Lösungen von $2 SO_2$ und $Na_2O$, deren Herstellung + 33300 cal entwickelt, nach mehrstündigem Erhitzen auf 100° und Erkalten bei der Behandlung mit zwei weiteren Aeq. Natron + 28260 cal. Demgemäfs verhalten sich die eben erst durch Vereinigung gelöster Säure und Base gebildeten Lösungen des sauren schwefligsauren Salzes wie eine sofort gebildete Lösung des *Metasulfits*. Aus obigen Zahlen folgt

$S_2 + O_5 + Na_2 = Na_2S_2O_5$ (fest) . . . . + 348400,
$2 SO_2$ (Gas) + $Na_2O$ (wasserfrei) . . . . . . + 109800,
$SO_2$ (Gas) + $Na_2SO_3$ (wasserfrei) . . . . . . + 18800.

Mit Hülfe dieser Ergebnisse und verschiedener Angaben von Berthelot (2) und Sabatier (3) läfst sich folgende Tabelle aufstellen für die *Bildungswärmen von Salzen des Kaliums und des Natriums mit Säuren des Schwefels* :

(1) JB. f. 1883, 173 bis 175. — (2) Daselbst 1883, 172 ff. — (3) JB. f. 1881, 1125.

Kalium:

| Verhältnifs S : K | | Verhältnifs S : $K_2$ | |
|---|---|---|---|
| Disulfid $K_2S_2$ . . | + 106000, | Sulfid $K_2S$ . . . | + 102800, |
| Metasulfit $K_2S_2O_5$ . | + 369200; | Sulfit $K_2SO_3$ . . | + 272600, |
| | | Sulfat $K_2SO_4$ . . | + 342200. |

Natrium:

| Verhältnifs S : Na | | Verhältnifs S : $Na_2$ | |
|---|---|---|---|
| Disulfid $Na_2S_2$ . . | + 91800, | Sulfid $Na_2S$ . . | + 88400, |
| Metasulfit $Na_2S_2O_5$ | + 348400; | Sulfit $Na_2SO_3$ . . | + 261000, |
| | | Sulfat $Na_2SO_4$ . . | + 326400. |

Hieraus leitet sich ab für die

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Bindung von $O_5$ | an $K_2S_2$ | zu $K_2S_2O_5$ | . . . | 5 . 52600, |
| „ „ $O_3$ | „ $K_2S$ | „ $K_2SO_3$ | . . . | 3 . 56800, |
| „ „ O | „ $K_2SO_3$ | „ $K_2SO_4$ | . . . | 1 . 69600; |
| „ „ $O_5$ | „ $Na_2S_2$ | „ $Na_2S_2O_5$ | . . . | 5 . 51400, |
| „ „ $O_3$ | „ $Na_2S$ | „ $Na_2SO_3$ | . . . | 3 . 57600, |
| „ „ O | „ $Na_2SO_3$ | „ $Na_2SO_4$ | . . . | 1 . 65400. |

E. Werner (1) hat die *gebromten Phenole* thermisch untersucht in Bezug auf *Schmelzwärme*, *specifische Wärme* und *Neutralisationswärme*. Das *p-Monobromphenol* $C_6H_5BrO$ wurde dargestellt durch Einwirkung von Bromdampf, welcher durch einen Luftstrom mitgeführt wurde, auf krystallisirtes Phenol in äquivalenten Mengen, das Product mit Wasser gewaschen, in Natron gelöst, durch Chlorwasserstoffsäure gefällt, wiederholt destillirt und der unter einem Druck von 0,028 m bei 137° übergehende Antheil ausgesondert, welcher 46,15 Proc. Brom ergab bei berechneten 46,24 Proc. Dieser Körper *schmilzt* bei 64°, bleibt aber bis zu 13° überschmolzen. Die specifische Wärme wurde zwischen 18 und 77° zu 0,3157 für den überschmolzenen Zustand gefunden. Das *Dibromphenol* $C_6H_4Br_2O$ wurde in gleicher Weise unter Anwendung der doppelten Brommenge dargestellt. Der gereinigte Körper destillirte unter einem Druck von 0,047 m bei 154° und ergab 63,40 Proc. Brom bei berechneten 63,49 Proc. Er *schmilzt* bei 40° und bleibt bis zu 12° überschmolzen. Die specifische Wärme

(1) Compt. rend. **98**, 1333 bis 1336; Ann. chim. phys. [6] **3**, 567 bis 574.

wurde zwischen 18,5° und 73° zu 0,2436 für den überschmolzenen Zustand gefunden. Das *Tribromphenol* $C_6H_3Br_3O$ wurde in bekannter Weise dargestellt und ergab 72,43 Proc. Brom bei berechneten 72,51 Proc. Es schmilzt bei 92°. Die *Löslichkeit* und die *Neutralisationswärmen* ergiebt folgende Tabelle :

| | Löslichkeit g in 1 Liter | Neutralisationswärmen | | |
|---|---|---|---|---|
| | | fest | flüssig | gelöst |
| Phenol $C_6H_6O$ (nach Berthelot) | — | + 5800 | + 7400 | + 7500 |
| Monobromphenol $C_6H_5BrO$ | 14,22 | + 4400 | + 7400 | + 8000 |
| Dibromphenol $C_6H_4Br_2O$ | 1,94 | + 4900 | + 8400 | — |
| Tribromphenol $C_6H_3Br_3O$ | 0,07 | + 5400 | — | — |

Hieraus leitet sich als Unterschied der Neutralisationswärme der festen und der überschmolzenen Verbindung die Schmelzwärme ab für $C_6H_6O$ zu —2340, für $C_6H_5BrO$ zu —3010, für $C_6H_4Br_2O$ zu —3510 cal.

Berthelot und Werner (1) haben die Bildungswärmen des *Tri-*, des *Di-* und des *Monobromphenols* bestimmt. Die nachstehenden Zahlenwerthe richten sich nach der zweiten unten bezeichneten Veröffentlichung :

$C_6H_6O$ (gelöst) + $Br_2$ (gelöst) = $C_6H_5BrO$ (fest) + HBr (gelöst) + 26300,
„ + 2 $Br_2$ „ = $C_6H_4Br_2O$ „ + 2 HBr „ + 46500,
„ + 3 $Br_2$ „ = $C_6H_3Br_3O$ „ + 3 HBr „ + 68400;
$C_6H_6O$ (fest) + $Br_2$ (Gas) = $C_6H_5BrO$ „ + HBr (Gas) + 12300,
„ + 2 $Br_2$ „ = $C_6H_4Br_2O$ „ + 2 HBr „ + 20900,
„ + 3 $Br_2$ „ = $C_6H_3Br_3O$ „ + 3 HBr „ + 31100.

De Forcrand (2) hat die *Glyoxaldisulfite* des *Natriums*, des *Kaliums* und des *Baryums* thermisch untersucht. Das krystallisirte *Natriumglyoxaldisulfit* $C_2H_2O_2Na_2OS_2O_4 . 2H_2O$ hat bei + 12° in 50 Thln. Wasser die *Lösungswärme* —9660 cal. Es wurde beobachtet bei 11,5° :

(1) Compt. rend. **98**, 1213 bis 1218; Ann. chim. phys. [6] **3**, 551 bis 566. — (2) Compt. rend. **98**, 824 bis 827, 1537 bis 1539; Ann. chim. phys. [6] **3**, 232 bis 242.

$C_2H_2O_2Na_2OS_2O_4 . 2 H_2O$ (1 Mol. in 14 Lit.) + 2 $Na_2O$ (1 Mol. in 4 Lit.) + 34490,
$C_2H_2O_3$ (gelöst) + $^1/_2$ $Na_2O$ (gelöst) . . . . . . . . . . . . + 18700,
$C_2H_3NaO_3$ (gelöst) + $^1/_2$ $Na_2O$ (gelöst) + 2 $Na_2OSO_2$ (gelöst) . . — 250,
$C_2H_2O_2$ (gelöst) + 2 $SO_2$ (1 Mol. in 4 Litern) . . . . . . . . + 11240,
$C_2H_2O_2$ (gelöst) + $Na_2OS_2O_4$ (gelöst) = $C_2H_2O_2Na_2OS_2O_4 . 2 H_2O$ (gelöst) + 11030.

Hiernach und aus anderen bekannten Wärmeentwickelungen berechnet sich:

$C_2H_2O_2$ (fest) + 2 $SO_2$ (Gas) + $Na_2O$ (fest) + 2 $H_2O$ (fest)
= $C_2H_2O_2Na_2OS_2O_4 . 2 H_2O$ (fest) . + 121500,
$C_2H_2O_2$ (fest) + 2 $SO_2$ (Gas) + $Na_2O$ (fest) + 2 $H_2O$ (flüssig)
= $C_2H_2O_2Na_2OS_2O_4 . 2 H_2O$ (fest) . + 124400;
$C_2H_2O_2$ (fest) + $Na_2OS_2O_4$ (fest) + 2 $H_2O$ (fest)
= $C_2H_2O_2Na_2OS_2O_4 . 2 H_2O$ (fest) . + 11330,
$C_2H_2O_2$ (fest) + $Na_2OS_2O_4$ (fest) + 2 $H_2O$ (flüssig)
= $C_2H_2O_2Na_2OS_2O_4 . 2 H_2O$ (fest) . + 14200.

Das in glänzenden Prismen krystallisirende *Kaliumglyoxaldisulfit* $C_2H_2O_2K_2OS_2O_4 . H_2O$ hat bei 17° in 40 Thln. Wasser die Lösungswärme —13400 cal. Aus den bei 17° beobachteten Wärmeentwickelungen

$C_2H_2O_2K_2OS_2O_4 . H_2O$ (1 Mol. in 14 Litern) + 2 $K_2O$ (1 Mol. in 4 Litern) + 34070
$C_2H_3KO_3$ (gelöst) + $^1/_2$ $K_2O$ (gelöst)] + 2 $K_2OSO_2$ (gelöst) . . + 110

und weiteren bekannten Wärmeentwickelungen wurde berechnet:

$C_2H_2O_2$ (gelöst) + $K_2OS_2O_4$ (gelöst) = $C_2H_2O_2K_2OS_2O_4 . H_2O$ (gelöst) . + 14960,
„ (fest) + „ (fest) + $H_2O$ (fest) = „ (fest) . + 14280,
„ (fest) + 2 $SO_2$ (Gas) + $K_2O$ (fest) + $H_2O$ (fest)
= $C_2H_2O_2K_2OS_2O_4 . H_2O$ (fest) . + 142810.

Das viel weniger lösliche *Baryumglyoxaldisulfit* $C_2H_2O_2BaOS_2O_4$, $3^1/_2$ $H_2O$ gab bei 16° in 200 Thln. Wasser die Lösungswärme — 8680 cal. Ferner wurde bei 17° beobachtet:

$SO_2$ (1 Aeq. = 32 g in 8 Litern) + BaO (1 Aeq. = 76,5 g in 20 Litern) + 17820 . 2,
„ + $^1/_2$ BaO „ . + 17560;
$C_2H_2O_2BaOS_2O_4 . 3^1/_2$ $H_2O$ (gelöst) + 2 BaO (gelöst) . . . . . + 42060.

Hiernach berechnet sich

$C_2H_2O_2$ (gelöst) + $BaOS_2O_4$ = $C_2H_2O_2BaOS_2O_4 . 3^1/_2$ $H_2O$ (gelöst) . + 10690,
„ (fest) + 2 $SO_2$ (Gas) + BaO (fest) + $3^1/_2$ $H_2O$ (fest)
= $C_2H_2O_2BaOS_2O_4 . 3^1/_2$ $H_2O$ (fest) . + 92720.

L. Th. Reicher (1) hat die *Temperatur der allotropischen Umwandlung des Schwefels und ihre Abhängigkeit vom Druck* bestimmt. Es giebt für die beiden Schwefelmodificationen eine dem Schmelzpunkt analoge Umwandlungstemperatur; oberhalb derselben wandelt sich der rhombische Schwefel in monosymmetrischen, unterhalb derselben umgekehrt der monosymmetrische in rhombischen um. Die Umwandlungstemperatur ist bei einem Drucke von 4 atm nicht weit von 95,6° entfernt und liegt bei einem Drucke von 15,8 atm um ein Geringes über 96,2°, steigt also für eine Druckerhöhung von 1 atm um 0,05°.

Isambert (2) entwickelte eine allgemeine *Theorie der Dissociation* in Gleichungen, welche sich auf die thermischen Ergebnisse stützen (3).

Derselbe (4) wendet die allgemeine Formel auch auf die *Dampfspannung von Flüssigkeitsmischungen* an.

H. le Chatelier (5) untersuchte beim *Chlorhydrat* die Richtigkeit der allgemeinen *Dissociations*gleichung $\frac{E}{T} \cdot \frac{Q}{S-\sigma} = \frac{dp}{dt}$, in welcher Q resp. S—σ die Menge der entbundenen Wärme resp. die Veränderung des durch die gleiche Menge Substanz hervorgebrachten Volums bedeuten. Diese Gleichung, welche Regnault für die Dampftensionen des gleichen Körpers im festen und flüssigen Zustande nicht allgemein bestätigt fand, würde aussagen, daſs z. B. bei der plötzlichen Aenderung der Wärmemenge Q (Umwandlungswärme) beim Schmelzpunkt sich gleichfalls der Differenzialquotient des Druckes dp/dt plötzlich ändern würde. Beim Chlorhydrat (6) ist indeſs nach Chatelier die Gleichung richtig; dasselbe vermindert seine Dampftension beim Abkühlen völlig gleichmäſsig bis zu einer bestimmten Temperatur, welche je nach den Versuchsbedingungen sich etwas ändert, indeſs zwischen —4 und —7° liegt, um dann auf einmal dieselbe um 200 mm cca zu vermehren. Sodann sinkt die

(1) Zeitschr. Kryst. **8**, 593 bis 604. — (2) Compt. rend. **98**, 97, 805. — (3) Vgl. Horstmann, JB. f. 1873, 114; f. 1876, 104. — (4) Compt. rend. **98**, 1327. — (5) Daselbst **99**, 1074. — (6) Isambert, JB. f. 1878, 123.

Tension wieder rapide, bis zu einem etwas oberhalb des Zersetzungspunktes liegenden Fixum, wonach sie durch erneute Abkühlung regelmäfsig sinkt. Dieser zweite feste Punkt resultirt aus der Erstarrung des Wassers, wodurch auf einen Augenblick die Temperatur steigt. Erwärmt man nunmehr das Hydrat, so vermehrt sich der Dampfdruck gleichmäfsig bis auf ungefähr 1°, wobei (durch den Schmelzpunkt des Eises) das obige Fixum wieder eintritt, ohne dafs indefs die Dampftension sich wesentlich ändert; wodurch erwiesen ist, dafs der Uebergang von dem festen in den flüssigen Zustand bei der Temperatur des Gleichgewichts eine bemerkenswerthe Aenderung der Tension nicht mit sich bringt. In Uebereinstimmung mit obigen Thatsachen fand Er für die *Bildungswärmen* von $Cl + 5 H_2O$ (flüssig) 14300 cal, für die von $Cl + 5 H_2O$ (fest) nur 6000 cal, also eine Differenz von 8000 cal, während sich mit Zuhülfenahme obiger Gleichung eine Differenz von 7150 cal berechnen läfst. Die beiden Differenzzahlen zeigen also eine relativ grofse Uebereinstimmung.

Nach W. Ramsay und S. Young (1) beginnt die *Zersetzung von Ammoniak durch Hitze* schon bei 500° unter Anwendung einer Eisen- oder Porzellanröhre oder einer Glasröhre, welche mit Asbest gefüllt ist. Bei 780° ist dieselbe fast ganz vollständig. Bei Anwendung von Glasgefäfsen zur Erhitzung beginnt die Zersetzung erst bei ungefähr 780°. Die Temperaturen wurden durch das Schmelzen von Salzen mit bekanntem Schmelzpunkte annähernd bestimmt. Die Geschwindigkeit, mit welcher das Gas die Röhre durchzieht, also die Dauer der Erhitzung, ist von sehr grofsem Einflufs auf die Zersetzung, ebenso die Natur der Oberfläche des Erhitzungsgefäfses. Eine absolut vollständige Zersetzung konnte nie hervorgebracht werden.

L. Troost (2) erkannte die *Dissociation des Quecksilberjodids* durch Erhitzen desselben in einem Glasballon über einer starken Gasflamme, wodurch zunächst Schmelzung, dann Bildung eines farblosen Dampfes und später durch theilweise Zersetzung eine

(1) Chem. Soc. J. 1884, 45, 88; im Ausz. Dingl. pol. J. 252, 379 bis 380. — (2) Compt. rend. 98, 807.

um so intensivere violette Färbung durch Joddampf auftritt, je weiter die Dissociation bei steigender Temperatur fortschreitet. Aus der einen Ballon von bekanntem Inhalt bei der Siedetemperatur des Selendampfs von 665° und bei einem Druck von 750 mm erfüllenden Substanzmenge wurde die *Dissociationsspannung des Quecksilberjodiddampfes* abgeleitet zu ungefär 150 mm. Es entspricht diefs einer Zersetzung von ungefähr ein Fünftel des Quecksilberjodids bei 665° und 750 mm Druck.

W. Müller-Erzbach (1) beurtheilt die *Dissociationsspannung wasserhaltiger Salze* (2) bei niederen Temperaturen nach dem Verhältnifs der Gewichtsverluste, welche zwei Kölbchen einerseits mit Salz und andererseits mit Wasser in einem mit Schwefelsäure trocken gehaltenen Raume unter sonst gleichen Umständen ergeben. *Natriumsulfat* $Na_2SO_4 . 10 H_2O$ ist unter den untersuchten Salzen das einzige, bei welchem die Spannkraft des gebundenen Wassers erst dann sich ändert, wenn nur noch ein letzter kleiner Rest davon vorhanden ist. Doch beträgt die Abweichung der einzelnen Versuchswerthe bis zu 12 Proc. *Natriumphosphat* $Na_2HPO_4 . 12 H_2O$ zeigte bei vollem Wassergehalt und 17° das Spannungsverhältnifs 0,67, nach Verlust von 25 Proc. Wasser bei 20° 0,34 und bei 16° 0,30, so dafs mindestens zwei verschiedene Grade in der Dissociation des gebundenen Wassers angezeigt sind. H. Debray (3) hatte nach Seinen Versuchen die beiden Verbindungen mit 12 und mit 7 Molekülen Wasser unterschieden. *Natriumcarbonat* $Na_2CO_3 . 10 H_2O$ liefs für die 9 zuerst verdunstenden Wassermoleküle keinen grofsen Unterschied in dem Spanungsverhältnifs von durchschnittlich 0,67 bei 20° erkennen; nur das letzte Molekül ist fester gebunden, wie es früher durch Austrocknen im Vacuum gleichfalls beobachtet ist. *Natriumborat* $Na_2B_4O_7 . 10 H_2O$ zeigte bei 20° 0,28 der Spannung von reinem Wasser; *Zinksulfat* bei 18,5° 0,35; *Magnesiumsulfat* bei 18° 0,31; alle drei Salze geben nach einem gewissen Grade der Zersetzung

(1) Ber. 1884, 1417 bis 1421. — (2) Vgl. Alex. Naumann, JB. f. 1874, 105; K. Kraut, JB. f. 1874, 108. — (3) JB. f. 1868, 77.

das Wasser ungleich langsamer ab. In höherer Temperatur wurde für die sechs genannten Salze ebenso wie für Kupfervitriol eine höhere Spannung beobachtet, und zwar so, dafs für alle, freilich in ungleichem Grade, das Verhältnifs zu der Spannung des freien Wassers von gleicher Temperatur um so mehr der Einheit sich nähert, je höher die Versuchstemperatur liegt. — Das Verhältnifs der Spannungen bietet einen brauchbaren Mafsstab für die chemische *Verwandtschaft* und steht in einfacher Beziehung zu der *Contraction bei der Bildung der Verbindungen.* Die specifischen Gewichte der wasserhaltigen wie der wasserfreien schwefelsauren, kohlensauren und borsauren Salze des Natriums sind bekannt und die Volume der Wassermoleküle berechnen sich nach denselben für das Sulfat auf 16,7, für das Carbonat auf 15,2, für das Borat auf 13,2 bis 14,8 Raumtheile. Nach der Verdunstung wurden für die gleiche Temperatur die Spannungsverhältnisse 0,78 für das schwefelsaure, 0,67 für das kohlensaure und 0,28 für das borsaure Natrium gefunden. Demnach zeigen diese drei Salze gleichen Wassergehalts von 10 Molekülen eine regelmäfsig mit der Contraction des gebundenen Wassers zunehmende Verminderung der Dissociationsspannung.

H. W. B. Roozeboom (1) hat die Dissociationsspannung des *Hydrats der Bromwasserstoffsäure* (2) bei verschiedenen Temperaturen beobachtet. Der kritische Punkt der Zersetzung in verschlossenen Gefäfsen liegt bei — 11,3° bei einem Druck von 520 mm. Unter einem Druck von 520 mm bis 2,4 atm erniedrigte sich der Schmelzpunkt von — 11,3 auf — 15,5°. Bei höheren Drucken steigt der Schmelzpunkt von neuem und erreicht + 0,3° bei 250 atm.

R. B. Warder (3) hat bezüglich der *Dissociation des Messings* den Zinkverlust bestimmt, welchen ein Messingdraht von 36,02 Proc. Zink beim Erhitzen zur Rothgluth in einer Porzellanröhre im Wasserstoffstrom von Stunde zu Stunde erlitten hatte.

(1) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **3**, 433 (im Ausz.) — (2) Siehe diesen JB. bei Bromwasserstoff. — (3) Chem. News **49**, 74.

Der 150 mm lange Draht von 1,43 mm Durchmesser wog 2,0570 g und verlor in der ersten Stunde 0,1442 g, in der zweiten 0,0601 g, in der dritten 0,0672 g, in der vierten 0,0437 g, in der fünften 0,0250 g, in der sechsten 0,0211 g, in der neunten 0,0111 g, in der zwölften 0,0095. Sonach nimmt das Verhältniſs der Gewichtsverluste rascher ab als der jeweilig noch vorhandenen Zinkmengen.

---

### Elektrisch-chemische Untersuchungen.

Die zu Paris versammelte internationale Conferenz zur Bestimmung der *elektrischen Einheiten* nahm folgende Vorschläge für die *in die Praxis* einzuführenden Einheiten an : Das *gesetzliche Ohm* ist der Widerstand einer Quecksilbersäule von 0,01 qcm Querschnitt und 106 cm Länge bei der Temperatur 0° C. — Ein *Ampère* ist der Strom, dessen Stärke gleich 0,1 C. G. S. in elektromagnetischem Maſse ist. — Ein *Volt* ist die elektromotorische Kraft, welche einen Strom von einem Ampère in einem Leiter erzeugt, dessen Widerstand das gesetzliche Ohm ist (1).

S. P. Thompson (2) beschrieb ein zweckmäſsiges *Isolirstativ*. Eine oben offene, unten zugeschmolzene und plattgedrückte Verbrennungsröhre wird in eine weithalsige Flasche mittelst geschmolzenem Paraffin eingekittet. Das Paraffin wird mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, die Flasche durch einen Guttaperchadeckel geschlossen und in das obere offene Ende der Röhre werden die zu isolirenden Gegenstände eingesetzt.

A. W. Waters (3) gab eine neue Anordnung elektrischer Widerstände an, welche als Ersatz des *Rheostaten* mit Stöpselschaltung dienen soll.

(1) Ann. Phys. [2] 22, 616. — (2) Phil. Mag. [5] 17, 134. — (3) Chem. News 49, 139.

L. N. Ledingham (1) beschrieb ein *Gewichtsvoltameter*, bei welchem angesäuertes Wasser als Elektrolyt dienen söll.

C. W. Zenger (2) beschrieb unter dem Titel *Universalelektrometer* eine neue Drehwage zu Vorlesungszwecken.

J. Rosenthal (3) construirte ein *Mikrogalvanometer*, welches als eine Abänderung der Tangentenbussole mit Spiegelablesung zu betrachten ist und für Thermoströme wie für physiologisch-elektrische Versuche besonders empfohlen wird.

W. E. Ayrton und J. Perry (4) haben eine Reihe neuer und verbesserter elektrischer *Meſsapparate* construirt, die Sie als „Ammeter“ (Abkürzung von Ampèrometer), „Voltmeter“ (zum Messen von Volts) und „Ohmmeter“ beschreiben.

E. Ducretet (5) beschrieb ein neues *Galvanometer* mit astatischem Nadelpaar.

Auch Th. und A. Gray (6) construirten ein neues sehr empfindliches *Reflexionsgalvanometer* und beschrieben neue Formen von astatischen Galvanometern.

R. H. M. Bosanquet (7) beschrieb als *Normal-Tensionsgalvanometer* eine veränderte Tangentenbussole. Die wesentliche Neuerung betrifft die Construction des Ablenkungskreises. In der Peripherie eines Ringes ist eine Rinne eingegraben, deren Boden genau 1 m Umfang hat und in welche 100 Windungen eines sehr dünnen umwickelten Drahtes zu liegen kommen.

G. Lippmann (8) beschrieb zwei neue elektrische *Meſsapparate*, nämlich ein *Quecksilber-Galvanometer* und *-Elektrodynamometer*. Das Princip dieser Apparate läſst sich nicht leicht kurz darlegen. Ein Glasgefäſs, beispielsweise ein Parallelepipedon, wird durch zwei seitlich angesetzte Glasröhren zu einem Manometer vervollständigt, mit Quecksilber gefüllt und so in ein starkes Magnetfeld gebracht, daſs die Röhren vertical stehen. Läſst man dann einen galvanischen Strom durch das

(1) Chem. News **49**, 85. — (2) Ann. Phys. Beibl. **8**, 522. — (3) Ann. Phys. [2] **23**, 677. — (4) Phil. Mag. [5] **17**, 304; Chem. News **49**, 55 (Ausz.). — (5) Compt. rend. **99**, 605. — (6) Lond. R. Soc. Proc. **36**, 287. — (7) Phil. Mag. [5] **17**, 27. — (8) Compt. rend. **98**, 1256, 1534.

Gefäfs und den einen der Manometerschenkel gehen, so wirkt der Magnetismus auf das Quecksilber wie ein hydrostatischer Druck; das Quecksilber steigt in der einen Röhre und fällt in der anderen, je nach der Richtung des Stromes. Die bequem meſsbare Niveaudifferenz giebt das Mafs für die Stromstärke.

J. Carpentier (1) theilte mit, dafs Er schon früher eine ähnliche Einrichtung, wie Lippmann (S. 232) getroffen habe, dieselbe aber nicht für praktisch verwendbar hielt, weshalb eine Veröffentlichung derselben unterlassen wurde.

J. Bodýnski (2) beschrieb eine Abänderung des *Wheatstone'schen Rheostaten*, bei welcher der mangelhafte Contact der Drahtspirale mit der Rolle durch einen Quecksilbercontact ersetzt ist.

Hugo Meyer (3) benutzt das Weber'sche Monochord zu einer neuen *Anordnung des Mefsdrahtes* in der Wheatstone-Kirchhoff'schen Brückencombination.

Auch S. P. Thompson (4) beschrieb eine modificirte Anordnung der Brückencombination.

C. Kirn (5) construirte einen *Quecksilberunterbrecher*, bei welchem die Oxydation des Quecksilbers vermieden ist, indem die in einem allseitig geschlossenen Glasgefäfs befindlichen Contacttheile sich in einer Wasserstoffatmosphäre befinden.

C. L. R. E. Menges (6) beschrieb ebenfalls einen *Quecksilberunterbrecher*, der in einer Wasserstoffatmosphäre arbeitet.

F. Himstedt (7) hat zwei Formen eines *selbstthätigen Disjunctors* beschrieben, bei welchem Er zwei Stimmgabeln von gleicher Tonhöhe als Unterbrecher benutzt oder, welche Einrichtung Er besonders empfiehlt, ein phonisches Rad von P. la Cour (8) mit einer Stimmgabel verbindet.

K. Mack (9) studirte das *pyroëlektrische Verhalten des Boracits* nach der Bestäubungsmethode von Kundt (10). Ueber

(1) Compt. rend. 98, 1876. — (2) Ann. Phys. [2] 22, 463. — (3) Daselbst [2] 22, 460. — (4) Phil. Mag. [5] 17, 507. — (5) Ann. Phys. [2] 22, 135. — (6) Daselbst [2] 22, 156. — (7) Daselbst [2] 22, 276. — (8) Siehe Ann. Phys. Beibl. 2, 584 (1878). — (9) Ann. Phys. [2] 21, 410. — (10) JB. f. 1883, 200.

die Resultate der Untersuchung läfst sich nicht gut mit wenigen Worten Bericht erstatten. Als Untersuchungsmaterial dienten Krystalle jeder Art von Stafsfurt und Lüneburg aus dem mineralogischen Institut zu Strafsburg.

G. Wulff (1) machte vorläufige Mittheilungen über eine Untersuchung der *thermoëlektrischen Eigenschaften des Quarzes* nach der Kundt'schen Methode der Staubfiguren (2). Kundt bemerkte, dafs während der Erwärmung des Mittelpunktes einer Quarzplatte durch einen messingenen Cylinder die Vertheilung der Elektricität durch einen sechsstrahligen Stern des Pulvers angezeigt wird. Wulff fand, dafs dieser Stern seinen Platz verändert, wenn man den Cylinder auf andere Stellen bringt, und zwar so, dafs der Mittelpunkt des Sternes mit dem Mittelpunkt des Cylinders zusammenfällt und die Strahlen sich selbst parallel bleiben; woraus Er den Schlufs zieht, dafs die Vertheilung der Elektricität im *Krystall* hauptsächlich von seiner inneren Structur abhängt, seine äufsere Form dagegen von untergeordneter Bedeutung ist. Die elektrischen Spannungen durch die Erwärmung findet Wulff in Uebereinstimmung mit Hankel (3) und im Gegensatz zu J. und P. Curie (4) den durch Druck hervorgerufenen analog.

B. von Kolenko (5) zeigte in einer Abhandlung über die *Pyroëlektricität des Quarzes*, wie die Kundt'sche Bestäubungsmethode (6) benutzt werden kann, Quarzkrystalle, insbesondere Zwillinge, in Beziehung auf ihre krystallographischen Verhältnisse zu untersuchen.

W. Hempel (7) berichtete in einer Mittheilung über den *Einflufs, welchen die chemische Natur und der Druck der Gase auf die Elektricitätsentwicklung der Influenzmaschine* hat, dafs Er bei einer in einem gasdichten Raume eingeschlossenen Maschine Toepler'scher Construction verschiedene Elektricitätsmengen erhielt, wenn dieselbe von verschiedenen Gasen umgeben

(1) Ann. Phys. Beibl. 8, 597. — (2) JB. f. 1883, 200. — (3) JB. f. 1876, 108; f. 1881, 87; f. 1883, 199. — (4) JB. f. 1881, 87. — (5) Zeitschr. Kryst. 9, 1. — (6) JB. f. 1883, 200. — (7) Ber. 1884, 145.

war. Es wurden die Entladungen einer Leydener Flasche bei gleichem Abstande der Polkugeln und gleicher Tourenzahl der Maschine gezählt, und es ergaben sich in *Luft* 45, in *Wasserstoff* 9, in *Kohlensäure* 47 Entladungen auf 850 Umdrehungen. In Luft von 2 Atmosphären Druck erfolgten 32 Entladungen bei 400 Touren, während bei Verminderung des Druckes um $^1/_2$ Atmosphäre die Flasche überhaupt nicht mehr geladen werden konnte. In Wasserstoff leuchteten die Saugkämme nicht.

W. Hankel (1) gab einen vorläufigen Bericht über Untersuchungen, *die bei einigen Gasentwickelungen auftretenden Elektricitäten* betreffend. Vorausgeschickt wurden Bemerkungen über elektrische Vorgänge bei den von Metallen abfallenden Wassertropfen. Ein isolirtes trichterförmiges Glasgefäfs war unten in eine feine Spitze ausgezogen und in demselben befand sich ein zur Erde abgeleitetes Metallstück. In den Trichter gegossenes Wasser flofs tropfenweise in eine darunter befindliche Platinschale. Das abfliefsende *Wasser* erhielt eine negative Spannung, wenn *Platin* in das Gefäfs tauchte; bei *Kupfer* wurde es schwächer negativ, bei *Zink* positiv. Die positive Ladung des Zinks zeigt sich auch, wenn reines oder schwach angesäuertes Wasser auf eine unter 45° gegen den Horizont geneigte Zinkplatte tröpfelt, so dafs es von der Platte ablaufen konnte. Stark angesäuertes Wasser aber, welches Wasserstoff aus dem Zink entwickelt, zeigt eine andere Erscheinung; der entweichende Wasserstoff führt positive Elektricität fort und läfst das Zink und die Säure negativ zurück. Wir können auf die weiteren Versuche nicht näher eingehen. Dieselben beziehen sich auf die elektrischen Vorgänge bei der Gaswickelung aus Zink und Salzsäure, Zink und Salpetersäure, Eisen und Säuren, Kreide oder Marmor und Säuren u. s. w.

J. Kollert (2) veröffentlichte neue Untersuchungen über die *Elektricität der Flamme*. Derselbe vertritt die Anschauungsweise Hankel's (3) gegenüber einigen Ausführungen von J.

(1) Ann. Phys. [2] **22**, 387. — (2) Daselbst [2] **21**, 244. — (3) 1861; in den JB. nicht übergegangen; vgl. auch JB. f. 1850, 237.

Elster und H. Geitel (1) über denselben Gegenstand. In Folge dessen findet eine Discussion über die streitigen Punkte zwischen Diesen (2) und Kollert (3) statt.

E. Edlund (4) erklärt die Erscheinungen der *atmosphärischen Elektricität* durch eine unipolare Induction auf die Erdachse, die durch die Umdrehung der Erde hervorgebracht wird.

K. Trobach (5) beschrieb einige *Neuerungen* an Bunsen's Kohle-Zink-*Elementen*.

W. v. Beetz (6) empfiehlt als Normalelement zur Bestimmung elektromotorischer Kräfte, als Ersatz der trockenen Säulen zur Ladung des Quadrantelektrometers u. s. w. eine eigenthümliche *Modification des Daniell'schen Elementes.* Feiner Alabastergyps wurde einmal mit concentrirter Kupfervitriollösung, das anderemal mit concentrirter Zinkvitriollösung angerührt, und eine U-förmig gebogene Glasröhre von 4 mm Durchmesser und 22 cm Schenkellänge zur Hälfte mit dem einen Brei, zur Hälfte mit dem anderen Brei ausgegossen, nachdem vor dem Erstarren in den Kupferbrei ein Kupferdraht, in den Zinkbrei ein Zinkdraht gesteckt war. Der obere Theil jedes Schenkels wurde vom Gyps befreit und mit Paraffin ausgefüllt. Die so hergerichteten *trockenen Daniell* hatten eine kaum geringere elektromotorische Kraft, als mit Flüssigkeiten construirte Daniell'sche Elemente, und dieselbe nahm zwischen 0 und 21° nur um 0,015 Proc. für einen Grad Temperaturzunahme ab, so daſs man den Einfluſs der Temperatur bei geringen Schwankungen derselben recht wohl vernachlässigen kann. Zu Batterien trockener Daniell verwendet v. Beetz eine etwas abgeänderte Construction.

G. F. Barker (7) empfiehlt als Normal-*Daniell-Element* zwei unten durch ein Glasrohr mit Hahn oder einen Kautschuk-

(1) JB. f. 1882, 138; f. 1883, 192. — (2) Ann. Phys. [2] **22**, 123. — (3) Daselbst [2] **22**, 456. — (4) Phil. Mag. [5] **17**, 493; Ann. chim. phys. [6] **2**, 289. — (5) Ann. Phys. Beibl. **8**, 131. — (6) Ann. Phys. [2] **22**, 402; Phil. Mag. [5] **18**, 173. — (7) Ann. Phys. Beibl. **8**, 394.

schlauch mit Quetschhahn verbundene Glasflaschen, in welche mittelst Kautschukstöpsel ein Zink- resp. ein Kupferstab eingesenkt wird. Die Lösungen von Zinksulfat und Kupfersulfat sind bei 15° C. gesättigt.

J. T. Bottomley (1) beschrieb eine *Abänderung des Daniell'schen Elementes*, welche den inneren Widerstand sehr klein macht.

G. Dumont (2) construirte eine *neue Kette mit Kupfervitriol* als Flüssigkeit, Blei und Zink als Metallen.

P. Jablochkoff (3) verwandte als positives Metall eines *neuen galvanischen Elementes* eine Natriumplatte, als negatives Metall Kohle, Platinschwamm oder Kupfer. Die Metalle werden nicht in eine Flüssigkeit getaucht; an Stelle der letzteren tritt die dünne Schicht von Natronlösung, welche sich durch Einwirkung der Luftfeuchtigkeit auf der Natriumplatte bildet. Das Element wird zusammengesetzt, indem man diese zwischen zwei etwas größere Kohlenplatten legt, das Ganze durch ein Gummiband zusammenhält und es mittelst desselben senkrecht aufhängt über eine Schale, welche die abfallenden Tropfen der Lösung auffängt. Die elektromotorische Kraft wird zu $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Volt angegeben; der innere Widerstand des Elementes ist wegen der Dünne der Flüssigkeitsschicht sehr klein.

D. Tommasi und Radiguet (4) construirten eine neue *Säule mit Kohlenelektroden*. Die eine Elektrode wird gebildet durch eine Kohlenplatte, welche mit Bleisuperoxyd bedeckt ist; auf diese Schicht wird ein Pergamentpapier gedeckt und hierauf die zweite (negative) Kohlenelektrode, welche mit platinirten Stückchen von Retortenkohle bedeckt wird. Als Flüssigkeit dient eine gesättigte Lösung von Chlornatrium. Das Element arbeitet nur in geschlossenem Zustande; seine elektromotorische Kraft beträgt 0,6 Volt.

(1) Lond. R. Soc. Proc. 37, 178. — (2) Ann. Phys. Beibl. 9, 131. — (3) Lond. R. Soc. Proc. 37, 141. — (4) Compt. rend. 99, 129.

Onimus (1) schlägt vor, *trockene Elemente* mit Chlorammonium und Chlorzink herzustellen, indem man durch Mischung der Salzlösung mit Gyps, Braunsteinpulver u. s. w. einen eintrocknenden Brei herstellt.

D. Monnier (2) beschreibt eine neue Form der *Scrivanow'schen Säule*, die als Taschenelement dienen kann. Eine Zinkplatte, in Pergamentpapier gepacktes Chlorsilber und Kalilauge (75 Thle. KOH in 100 Thln. Wasser) befinden sich in einer kleinen, hermetisch verschlossenen Guttapercharöhre. Die äufseren Contacte und Leiter sind aus Silber. Das Element wiegt etwa 100 g, hat eine elektromotorische Kraft von 1,45 bis 1,50 Volt und liefert etwa 1 Stunde lang einen Strom von 1 Ampère.

J. H. Koosen (3) verwendet zur Construction einer neuen *constanten Kette* mit Zink in verdünnter Schwefelsäure, Platin in Bromlösung die depolarisirende Wirkung des flüssigen *Broms* Die Bromlösung und ein gewelltes Platinblech befinden sich in dem unteren Theile eines Glasgefäfses, wie man ein solches zu Meidinger'schen Elementen benutzt. Dieser Theil des Bechers wird durch eine Thonplatte geschlossen, welche nur eine Oeffnung für den Leitungsdraht besitzt. Auf der Thonplatte steht ein Thoncylinder mit der Zinkplatte und der obere Theil des Glases wird mit verdünnter Schwefelsäure angefüllt. Um Verdunstung des Broms zu verhüten, genügt das Aufgiefsen einer Petroleumschicht. Das Element hat eine elektromotorische Kraft von 1,9 Volt, der innere Leitungswiderstand desselben ist bedeutend; sein Vorzug besteht darin, dafs es sich monatelang sowohl im geschlossenen als geöffneten Zustande unverändert erhält.

W. H. Preece (4) veröffentlichte Untersuchungen über *Wärmewirkungen des elektrischen Stromes*, welche vornehmlich den Zweck hatten, festzustellen, in welcher Weise die zu einer bestimmten Erwärmung verschieden dicker Drähte nöthigen Stromstärken von der Dicke abhängen. Vorarbeiten deutscher

(1) Compt. rend. **98**, 1577. — (2) Daselbst **98**, 224. — (3) Ann. Phys. [2] **22**, 348. — (4) Lond. R. Soc. Proc. **36**, 464.

Experimentatoren [J. Müller 1849, F. Zöllner 1859 (1)], deren Resultate Preece lediglich bestätigt, werden nicht genannt. Letzterer findet nur als neues Ergebniſs, daſs für einige der untersuchten Drähte die Proportionalität der Stromstärke mit $\sqrt{d^3}$ nahezu erfüllt wird, während die älteren Untersuchungen sowie auch die Beobachtungen Preece's mit Platindrähten einfache Proportionalität mit der Dicke nachweisen.

P. Garbe (2) maſs zum Nachweise des *Joule'schen Gesetzes* über die *Wärme*entwickelung im *Strom*kreise die Erwärmung, welche durch eine Incandescenzlampe, die in ein Wasser- oder Alkoholcalorimeter gehängt war, in diesem hervorgebracht wurde. Diese Wärmemenge ergab sich völlig entsprechend der Arbeit des Stromes, welche durch Bestimmung seiner Intensität und der elektromotorischen Kraft abgeleitet wurde.

Lord Rayleigh und Mrs. H. Sidgwick (3) haben nunmehr Ihre zwei Jahre hindurch fortgesetzten Untersuchungen über *das elektrochemische Aequivalent des Silbers* und die *absolute elektromotorische Kraft der Clark'schen Elemente* abgeschlossen. Die Silbermenge, welche durch einen Strom von 1 Ampère in der Stunde niedergeschlagen wird, beträgt nach diesen Bestimmungen 4,0246 g und das elektrochemische Aequivalent 0,111794 C. G. S. Bezüglich der Versuchsanordnung ist zu bemerken, daſs die Stromintensitäten mittelst der Wage gemessen wurden, indem die Anziehung einer beweglichen kreisförmigen Spirale durch eine feste Rolle mittelst Gewichte compensirt wurde. Bei den ersten Versuchen wurde der Lösung im Silbervoltameter Silberacetat zugesetzt, was sich aber als unvortheilhaft erwies, indem der zu dichte Niederschlag die Salze zu sehr festhielt. Deshalb wurde später nur Silbernitrat oder -chlorat benutzt. — Lord Rayleigh empfiehlt die Clark'schen Zellen als Normalelemente, besonders weil sie stets für den Gebrauch fertig sind. Die absolute elektromotorische

(1) Vgl. G. Wiedemann, die Lehre vom Galvanismus, Bd. I., S. 895 u. f. — (2) Compt. rend. **98**, 860. — (3) Chem. News **49**, 171; Lond. R. Soc. Proc. **36**, 448; **37**, 142.

Kraft derselben wurde ermittelt durch Compensation mittelst einer Potentialdifferenz, welche ein Strom von bekannter Intensität in einem Schliefsungskreise von bekanntem Widerstande erzeugte. Es fand sich als Mittel 1,4542 B.-A.-Volts resp. in absolutem Mafse 1,435 Volts.

G. Guglielmo (1) beschrieb ein Verfahren, mittelst der abgeänderten Methode von Mance die *elektromotorische Kraft* und den *Widerstand der Elemente*, sowie die Polarisation durch starke Ströme zu bestimmen.

H. S. Carhart (2) bestimmte die *elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elements* für verschiedene Concentrationen der Zinksulfatlösung. Dieselbe hat ein Maximum, nämlich 1,142 Volt bei einer 5 procentigen Lösung und nähert sich dann allmählich dem Werth 1,111 Volt, welchen sie bei 20 Proc. $ZnSO_4$ erreicht.

A. von Ettingshausen (3) gab die elektromotorische Kraft des *Clark'schen* (Mercurosulfat-) *Elementes* zu 1,433 Volt bei 15,5° C. an und besprach die Verwendung desselben zur Galvanometeraichung.

A. Bartoli und G. Papasogli (4) haben in Fortsetzung einer früheren Untersuchung (5) gefunden, dafs die elektromotorische Kraft der *Elemente, welche chemisch reines Platin oder Gold als positive, Kohle als negative Platten enthalten,* zwar sehr klein, aber auch sehr constant ist. Die Oxydationsproducte waren stets organischer Natur.

C. R. A. Wright und C. Thompson (6) haben Ihre Bestimmungen der *Abhängigkeit elektromotorischer Kräfte von der Beschaffenheit der Ketten* fortgesetzt (7). Wir können nur die wichtigsten Resultate dieser Untersuchung mittheilen. — Die elektromotorische Kraft eines Elementes mit zwei Flüssigkeiten

(1) Ann. Phys. Beibl. **8**, 864. — (2) Sill. Am. J. [3] **28**, 374. — (3) Ann. Phys. Beibl. **8**, 862. — (4) Gazz. chim. ital. **14**, 85; Ber. Ausz. 1884, 561. — (5) JB. f. 1883, 207. — (6) Phil. Mag. [5] **17**, 282, 377; Chem. News **49**, 56 (Ausz.). — (7) JB. f. 1880, 91; f. 1881, 151; f. 1882, 8, 142.

und einem Metalle bleibt ungeändert, wenn die Flüssigkeiten sich nicht direct berühren, sondern durch eine Schicht von Kupferlösungen getrennt werden. — Bei jedem Elemente mit zwei Flüssigkeiten und zwei Metallen, welche den Salzen der Lösungen entsprechen, wird die Potentialdifferenz vermehrt, wenn die Flüssigkeit am positiven Pol concentrirter wird, dagegen vermindert, wenn man die Lösung am negativen Pol verstärkt. Dabei summiren sich die Wirkungen stufenweiser Aenderungen. Diese erfolgen stets in derselben Weise, welches auch der Anfangsgehalt der Lösung und die Natur der Lösung ist. Dagegen werden sie bedeutend durch die Beschaffenheit der Metalle beeinflufst. Aendert man die Concentration der beiden Lösungen in demselben Grade, so wirkt die Aenderung an beiden Platten im Allgemeinen verschieden. Indessen ist beim Daniell'schen Element die elektromotorische Kraft von der Concentration unabhängig, wenn die Lösungen gleichen Molekulargehalt an Salz haben. — Die Potentialdifferenz zweier scheinbar gleicher Platten ist gröfser in verdünnteren Lösungen; blanke Platten zeigen stärkere Aenderungen als amalgamirte und galvanoplastisch überzogene.

Dieselben (1) versuchten im Anschlufs an die vorhin besprochenen Untersuchungen die *elektromotorische Kraft* eines Elementes durch die Differenz zweier Gröfsen, welche Sie die „voltaïschen Constanten" nennen, zu bestimmen. Diese Gröfsen sollen sich auf je eine Platte und die umgebende Flüssigkeit beziehen, so dafs die Constante für ein bestimmtes Metall und eine bestimmte Flüssigkeit unabhängig ist von dem Metall und der Flüssigkeit, welche mit den ersteren zum Element verbunden sind. Daher schliefsen Wright und Thompson, dafs die elektromotorische Kraft nicht in einfacher Weise von dem chemischen Processe in der Kette abhängt, sondern durch diesen chemischen Procefs und eine thermoëlektrische Wirkung zwischen jedem Metall und der umgebenden Flüssigkeit bestimmt wird, wobei letztere Wirkung in

(1) Chem. News 50, 233 (Ausz.).

gleichem sowohl als im entgegengesetzten Sinn wie die chemische erfolgen kann.

Th. Andrews (1) studirte den zeitlichen Verlauf der elektromotorischen Kraft und des Widerstandes von *Elementen mit zwei Flüssigkeiten und einem Metall.* Bekanntlich entsteht ein elektrischer Strom, wenn zwei verschiedene Flüssigkeiten über einander geschichtet werden und in dieselben Platten von gleichem Metall tauchen, falls nur die eine der Flüssigkeiten das Metall angreift. Andrews wählte als Flüssigkeiten Seewasser und destillirtes Wasser, als Metall verschiedene *Eisen-* und *Stahl*sorten. Er hat dabei alle Vorsichtsmaſsregeln getroffen, die Platten, welche aus demselben Stück geschnitten wurden, genau gleich zu machen. Die Flüssigkeiten befanden sich in einem starken hölzernen Troge, der durch Chamoisleder getheilt war. Meist zeigte sich die im Seewasser befindliche Platte positiv; die elektromotorische Kraft wuchs schnell nach der Herstellung des Elementes bis zu einem Maximum und nahm dann regelmäſsig ab, bis nach Verlauf von mehreren Stunden nur noch eine sehr kleine elektromotorische Kraft da war und die Flüssigkeiten sich völlig gemischt hatten. Dabei trat häufig eine Umkehrung der Stromrichtung ein, welche durch die vorhergegangene verschiedene Einwirkung der Flüssigkeiten auf die Metalle bedingt war. Eine Ausnahme machte *Schmiedeeisen* welches mit blauem Oxyd bedeckt war; dasselbe war im Seewasser stets negativ. Die stärkste elektromotorische Kraft gaben die kohlenstoffreichen Stahlsorten.

S. Czapski (2) liefert in einer Abhandlung über die *thermische Veränderlichkeit der elektromotorischen Kraft galvanischer Elemente* und ihre Beziehung zur freien Energie derselben werthvolle Beiträge zur Lösung der Frage nach dem Arbeitswerthe der chemischen Processe, welche durch F. Braun's (3) experimentelle Arbeiten und durch die theoretische Erörterung von v. Helmholtz (4) in der neuesten Zeit wiederholt discutirt wurde.

(1) Lond. R. Soc. Proc. **39**, 28. — (2) Ann. Phys. [2] **21**, 209. — (3) JB. f. 1882, 143, 144; vgl. auch JB. f. 1883, 204 (Edlund). — (4) JB. f. 1882, 134 f.

Die Versuche Czapski's, deren Einzelheiten sich unserer Berichterstattung entziehen, sollen den aus der v. Helmholtz-schen Theorie gefolgerten Satz bestätigen, dafs diejenigen Elemente, die nicht alle chemische Wärme in Stromarbeit umsetzen, eine mit wachsender Temperatur abnehmende elektromotorische Kraft haben, und umgekehrt diejenigen, welche zum Theil auf Kosten ihres eigenen Wärmeinhaltes arbeiten, eine mit der Temperatur wachsende Kraft.

J. H. Gladstone und A. Tribe (1) haben Ihre Untersuchungen über die *Chemie der Accumulatoren* von Planté und Faure (2) fortgesetzt. Sie fanden, dafs man die Schwefelsäure zweckmäfsig nicht weniger als im Verhältnifs 1 : 10 und nicht stärker als im Verhältnifs 1 : 500 verdünnt. Innerhalb dieser Grenzen ist die Wirkung unverändert; es bildet sich nur Bleisuperoxyd.

E. Reynier (3) theilte in einem Auszuge Untersuchungen über die *elektromotorische Kraft der Accumulatoren* mit, welche an drei verschiedenen Systemen von Ladungssäulen angestellt wurden. Die elektromotorische Kraft ist gröfser bei der Ladung als bei der Entladung. Bei der Ladung wächst sie mit der Intensität des Ladungsstromes vorübergehend. Bei dem Accumulator von Planté ist die elektromotorische Kraft während der Ladung mindestens 1,95 Volt, während der Entladung höchstens 1,85 Volt. Die Verminderung beträgt also mindestens 0,95. Entsprechende Zahlen werden für die anderen Systeme angegeben.

W. Hallwachs (4) hat Untersuchungen über die elektromotorische Kraft, den Widerstand und den Nutzeffect von *Ladungssäulen (Accumulatoren)* angestellt. Ein Element mit fünf Bleiplatten von 20 × 15 cm Gröfse, auf die 1 kg Mennige aufgetragen war und von denen die erste, dritte und fünfte mit einander, und die zweite und vierte mit einander verbunden waren, ergab als Mittelwerth für die elektromotorische Kraft der Ladung bei geringer Ladungsintensität 1,9, bei gröfserer

(1) Ann. Phys. Beibl. 9, 46. — (2) JB. f. 1882, 148. — (3) Compt. rend. 98, 224. — (4) Ann. Phys. [2] 22, 84.

Ladungsintensität 2,5 Volt. Dieselben Werthe wurden auch bei anders construirten Elementen erhalten. Die elektromotorische Kraft ist auch von der Ladungsdauer abhängig und variirt mit dem Gebrauch der Säule. Der Widerstand des Elementes sinkt bei der Ladung schnell bis zu einem während des weiteren Verlaufs der Ladung constanten Werth, der zwischen 0,009 und 0,014 Ohm beträgt. Bei der Entladung bleibt der Widerstand zunächst constant und steigt später ziemlich proportional mit der Zeit an. — Der Nutzeffect (d. h. das Verhältnifs der zur Ladung aufgewandten Stromarbeit zur wiedergewonnenen) nimmt mit dem Gebrauch der Ladungssäule im Allgemeinen zu; dem Zerfall der Säule geht aber wieder eine Abnahme desselben voraus. Er ist übrigens auch von der Ladungsintensität abhängig. Der höchste Nutzeffect, den Hallwachs beobachtete, betrug 0,50. Die oben beschriebene Ladungssäule hat im Ganzen einen dreimonatlichen Gebrauch mit täglicher Ladung ausgehalten.

J. A. Kendall (1) berichtete über eine *neue Methode der Elektricitätserzeugung*. Eine dünne einseitig zugeschmolzene Röhre von Platinfolie wurde mit einer Glasröhre verbunden, um Wasserstoff in erstere einleiten zu können. Dieselbe wurde in einen Platintiegel mit geschmolzener glasiger Phosphorsäure getaucht und mit einem Galvanometer verbunden, von welchem ein zweiter Draht zu dem Platintiegel ging. Die Platinröhre mit Wasserstoff, die Phosphorsäure und der Platintiegel bildeten dann ein galvanisches Element, und der Galvanometerausschlag zeigte, dafs die Röhre das negative Metall repräsentirte. Die Phosphorsäure konnte durch Schwefelsäure, Chloride, Bromide u. s. w. ersetzt werden. Bei späteren Versuchen schob Kendall zwei Röhren von Platinfolie in einander, füllte den Zwischenraum mit dem geschmolzenen Salze und erhitzte dies System in einer oxydirenden Flamme. Das Platin konnte durch andere Metalle, welche im Stande sind, Wasserstoff hindurch zu lassen, wie Palladium, Eisen, Gold, Nickel, Molybdän, Kupfer, Silber ersetzt werden. Auch Röhren von Porcellan, die innen und aufsen

(1) Lond. R. Soc. Proc. 36, 208; Chem. News 49, 49.

glasirt und mit Platinfolie bedeckt wurden, gaben Resultate und ließen den Wasserstoff hindurch. — Die elektromotorische Kraft der Kendall'schen Elemente ändert sich je nach den angewandten Materialien. Beispielsweise gab eine Platinröhrenzelle mit borsaurem Kalk bei Weißgluthhitze 0,36 Daniell, eine solche mit Berliner Porcellanröhren bei derselben Hitze 0,7 D.

G. Gore (1) untersuchte in Fortsetzung älterer Arbeiten (2) die *thermoëlektrische Wirkung einer Anzahl von Metallen in verschiedenen Elektrolyten.* Werden Metalle in elektrolytischen Flüssigkeiten erwärmt, so werden sie im Verhältniß 2,8 : 1 öfter positiv, als negativ; in concentrirten Lösungen ist dieß Verhältniß 3,27 : 1, in schwachen 2,29 : 1. Die thermoëlektrische Reihe der Metalle in Lösungen ist verschieden von derjenigen der Metalle für sich. Die Flüssigkeiten, in denen das erwärmte Metall positiv war, enthalten meist die stärksten elektropositiven Metalle, wie die Alkalimetalle. Plötzliche Erwärmung hatte zuweilen Umkehrung des Stromes zur Folge. Das höchste Potential lieferten Platten von *Aluminium* in schwacher Lösung von saurem phosphorsaurem Natron, nämlich 0,66 Volt für die Temperaturdifferenz 100° F. — Die elektromotorische Kraft eines galvanischen Elementes ist mit der Temperatur veränderlich; Gore sucht die Natur dieser Veränderlichkeit aus dem thermoelektrischen Verhalten der Metalle in Flüssigkeiten zu erklären. — Die Corrosion der Metalle in den Lösungen ist von der Natur und Concentration der Flüssigkeit sowohl als von der Natur des Metalles und der Flüssigkeit abhängig. Die elektrochemisch positivsten Metalle werden meist am stärksten corrodirt. Gore gründet auf Seine Untersuchungen eine neue *elektrokinetische Theorie.*

R. Overbeck (3) lieferte Beiträge zu den Untersuchungen über Entstehung *thermoëlektrischer Ströme* in einem aus derselben Substanz bestehenden continuirlichen Leiter, indem Er ausgeht

(1) Lond. R. Soc. Proc. **36**, 50; **37**, 251. — (2) JB. f. 1857 (Ph. J.), 281; f. 1878, 135; f. 1879, 135; f. 1880, 175 f. — (3) Ann. Phys. [2] **22**, 344.

von der Beobachtung von Magnus (1), daſs schon eine Verschiedenheit der Härte in den Theilen eines Leiters die Entstehung eines Stromes durch Erwärmung möglich macht. Die Untersuchungen beziehen sich auf Eisen-, Stahl-, Kupfer-, Messing- und Neusilberdrähte und betreffen die Thermoströme, die in theilweise gehärteten, erweichten und gedehnten Drähten entstehen. Bei Eisen- und Stahldrähten ist es nicht einerlei, ob der weiche Theil eines Drahtes aus dem harten Drahte durch Ausglühen, oder der harte Theil aus dem weichen Zustande erzeugt wurde. Bei den Drähten aus anderen Substanzen zeigte sich eine solche Verschiedenheit nicht.

J. Trowbridge und C. B. Penrose (2) besprechen in einer Abhandlung über *Thermoëlektricität* u. A. die Erzeugung von Thermoströmen an plötzlich ihren Querschnitt und ihre Temperatur ändernden Stellen eines Metalles und verwandte Erscheinungen. Die Structuränderungen (Aenderungen der Härte u. dgl.), welche bei diesen Vorgängen auftreten, werden durch den „Thomson effect" erklärt.

F. F. Le Roux (3) beschrieb ein *thermoëlektrisches Experiment*, welches zeigt, daſs das Peltier'sche Phänomen eine Umkehrung erfährt, wenn eine *Eisen-Kupfer*-Combination auf eine Temperatur von gegen 1000° erhitzt wird. Ein Strom, welcher bei dieser Temperatur vom Kupfer zum Eisen geht, erwärmt die Verbindungsstelle, während er sie bei gewöhnlicher Temperatur abkühlt.

Auch A. Campbell (4) stellte Untersuchungen über die Aenderungen des *Peltier'schen Phänomens* durch Temperaturänderungen an.

H. Fr. Weber (5) hat den *absoluten Werth der Siemens'schen Quecksilbereinheit* und die *Gröſse des Ohm* als Quecksilbersäule neuerdings nach der Kirchhoff'schen Methode (Induction in einer Spirale beim Oeffnen und Schlieſsen des Stromes

(1) JB. f. 1851, 281. — (2) Ann. Phys. Beibl. **9**, 231. — (3) Compt. rend. **99**, 842. — (4) Ann. Phys. Beibl. **9**, 231. — (5) Daselbst **9**, 838.

in einer benachbarten Spirale) bestimmt. Das mittlere Resultat von 50 Beobachtungen ergab:

1 S.-E. = 0,9496 . $10^9$ cm/sec.
1 Ohm = 105,32 c/m,

d. h. ein Ohm entspricht dem Widerstand einer Quecksilbersäule von 1 qmm Querschnitt und 105,32 cm Länge bei 0°. — Weber corrigirte ferner Seine ältere Bestimmung der Quecksilbereinheit, welche durch eine Unrichtigkeit des benutzten Etalons zu grofse Werthe ergab. Der corrigirte Werth ist 0,9529 . $10^9$ cm/sec.

Auch Mascart, de Nerville und R. Benoit (1) veröffentlichten Versuche zur *Bestimmung des Ohm* und seines Werthes in einer Quecksilbersäule, deren Endergebnisse wir im Folgenden zusammenstellen:

1 Ohm = 1,0141 B.-A.-Einh.
1 B.-A.-Einh. = 0,9861 Ohm.
1 Quecksilbereinheit = 0,95874 B.-A.-Einh.
1 Quecksilbereinheit = 0,9405 Ohm.
1 Ohm = 106,33 c/m.

Lord Rayleigh und Mrs. Sidgwick (2) bestimmten den *specifischen Widerstand des Quecksilbers.* Sie fanden für den mittleren Widerstand der Siemens'schen Quecksilbereinheit im Mittel bei 16,7° 0,95418 B.-A.-Einheiten, oder wenn 1 B.-A.-Einheit = 0,98651 Ohm ist, gleich 0,94130 Ohm. Für den Widerstand eines Siemens'schen Etalons ergaben sich bei 16,7° 0,95365 B.-A.-Einheiten. Das Quecksilber war im Vacuum destillirt; indessen zeigten Versuche mit gewöhnlichem gereinigten und bei gewöhnlicher Temperatur destillirtem, sowie undestillirtem Quecksilber das gleiche Resultat (3).

R. F. Glazebrook und E. B. Sargant (4) bestimmten den *Werth der B.-A.-Widerstandseinheit* im Mittel zu 0,98665 Ohm (5).

F. Himstedt (6) gab eine neue Modification der Kirchhoff'schen Methode (7) zur *Bestimmung des Ohm* an. Dieselbe

(1) Ann. Phys. Beibl. 8, 719. — (2) Daselbst 8, 56. — (3) Vgl. diesen JB. S. 250 (Lenz). — (4) Ann. Phys. Beibl. 8, 58. — (5) Vgl. JB. f. 1883, 211 (Lord Rayleigh u. Mrs. Sidgwick). — (6) Ann. Phys. [2] 22, 280. — (7) Siehe vorige Seite (Weber).

Modification wurde von Roiti in den Sitzungsprotocollen der internationalen Conferenz zur Bestimmung der elektrischen Einheiten in Paris vorgeschlagen.

J. Fröhlich (1) lieferte eine theoretische Erörterung einer Methode, *absolute Widerstandsmessungen* mit Hülfe eines Elektro-Dynamometers auszuführen und beschrieb eine vorläufige Einrichtung zur Ausführung entsprechender Bestimmungen.

J.-R. Benoit (2) erörterte das Verfahren, welches Er anwandte, um *Normaletalons des gesetzlichen Ohm* herzustellen.

S. P. Thompson (3) beschrieb ein neues Verfahren zur *Adjustirung von Widerstandsrollen.*

J. Hopps (4) beobachtete, dafs der *elektrische Leitungswiderstand einer Drahtrolle* sich ändert, wenn dieselbe abgewickelt und wieder aufgewickelt wird. Ausgedehnte Versuche, die Gröfse dieser Aenderung zu bestimmen, führten zu dem Resultat, dafs das Abwickeln eines Drahtes den Widerstand gewöhnlich vermehrt, während das Aufwickeln ihn vermindert. Die Differenz der Widerstände im abgewickelten und aufgewickelten Zustande des Drahtes ist am gröfsten beim *Magnesium,* am kleinsten beim *Aluminium.*

L. Weiller (5) hat Bestimmungen des *elektrischen Leitungswiderstandes von Metallen und Legirungen* an besonders vorbereiteten Stäben ausgeführt. Dieselben wurden mit 13 mm Durchmesser gegossen und zu Draht gezogen, wenn das Metall es erlaubte. Die Tabelle stellt die specifischen Leitungsvermögen zusammen; der reine Silberdraht von 1 mm Durchmesser hat bei 0° einen Widerstand von 19,37 Ohm auf 1 Kilometer.

| | |
|---|---|
| Reines Silber . . . . . . . . | 100 |
| Reines Kupfer . . . . . . . . | 100 |
| Siliciumbronze-Telegraphendraht . . . . | 98 |
| Legirung aus 1 Th. Silber u. 1 Th. Kupfer . | 86,65 |
| Reines Gold . . . . . . . . | 78 |

(1) Ungar. naturw. Ber. **1**, 91. — (2) Compt. rend. **99**, 864. — (3) Phil. Mag. [5] **17**, 265. — (4) Daselbst [5] **18**, 438. — (5) Dingl. pol. J. **253**, 134 (Ausz.).

| | |
|---|---|
| Reines Aluminium . . . . . . . . | 54,2 |
| Siliciumbronze-Telephondraht . . . . . | 35 |
| Reines Zink . . . . . . . . . | 29,9 |
| Phosphorbronze-Telephondraht . . . . . | 29 |
| Legirung aus 1 Th. Gold u. 1 Th. Silber . . . | 16,1 |
| Schwedisches Eisen . . . . . . . . | 16 |
| Reines Bancazinn . . . . . . . . | 15,45 |
| Aluminiumbronze zu 10 Proc. . . . . . | 12,6 |
| Siemens-Stahl . . . . . . . . . | 12 |
| Reines Platin . . . . . . . . . | 10,6 |
| Reines Blei . . . . . . . . . . | 8,88 |
| Reines Nickel . . . . . . . . . | 7,89 |
| Antimon . . . . . . . . . . . | 3,88. |

Ferner wurden die specifischen Widerstände einiger Kabel mitgetheilt.

A. Righi (1) beobachtete, dafs der *Leitungswiderstand* von unreinem käuflichem *Wismuth* sich sehr unregelmäfsig mit der Temperatur verändert und zwischen gewissen Temperaturen beim Erwärmen steigt, zwischen anderen sinkt. Ferner fand Righi eine Zunahme des Widerstandes, wenn das Wismuth in ein Magnetfeld gebracht wurde. — Chemisch *reines* Wismuth verhält sich beim Erwärmen ganz regelmäfsig.

G. Kamensky (2) untersuchte die *elektrische Leitungsfähigkeit von Kupfer-Antimonlegirungen* und fand, dafs wenn man Kupfer mehr und mehr Antimon zusetzt, die Leitungsfähigkeit zunächst schnell abnimmt, bis die Legirung $SbCu_4$ erreicht wird; dann steigt dieselbe, bis die Zusammensetzung der Verbindung $SbCu_2$ entspricht, um weiterhin wieder schnell zu fallen. $SbCu_4$ hat ein noch etwas kleineres Leitungsvermögen als reines Sb. — Die Curve der specifischen Gewichte hat bei $SbCu_2$ keine Besonderheit, dagegen ein Maximum bei $SbCu_4$.

C. L. Weber (3) studirte die *galvanische Leitungsfähigkeit und thermoëlektrische Stellung von Amalgamen* in der Hoffnung, die beim Erwärmen von Quecksilberlegirungen auftretenden

(1) Ann. Phys. Beibl. 8, 858. — (2) Phil. Mag. [5] 17, 270. — (3) Ann. Phys. [2] 23, 447.

Structurveränderungen auf galvanischem Wege verfolgen zu können. Die gefundenen Beziehungen lassen indessen nicht leicht allgemeinere Gesetzmäfsigkeiten erkennen.

C. G. Knott (1) untersuchte den elektrischen *Widerstand von wasserstoffhaltigem Palladium.* Der Widerstand wächst bei der Beladung mit Wasserstoff erst langsam, dann nahezu proportional der durch Wägung bestimmten aufgenommenen Wasserstoffmenge. Wenig Wasserstoff macht das Palladium stark positiv gegen Platin; bei Beladung mit mehr Wasserstoff sinkt die elektromotorische Kraft allmählich auf mehr als die Hälfte.

C. Michaelis (2) hat über die *elektrische Leitungsfähigkeit verunreinigten Quecksilbers* und die Methoden zur Reinigung desselben Untersuchungen angestellt. Der Auszug des Chemischen Centralblattes bespricht nur diese Methoden.

R. Lenz (3) fand sich durch den Umstand, dafs die verschiedenen Physiker, welche sich mit der Auswerthung der Quecksilber-Einheit beschäftigt haben, bedeutend von einander abweichende Werthe erhielten, veranlafst, den *Widerstand des auf verschiedene Weise gereinigten Quecksilbers* näher zu untersuchen. Eine Probe, aus welcher die Luft nicht ausgetrieben wurde und welche nur durch dreistündige Erhitzung mit concentrirter Schwefelsäure und einigen Tropfen Salpetersäure gereinigt wurde, zeigte einen etwa um 0,042 Proc. gröfseren Widerstand, als das Mittel aus allen Bestimmungen war. Eine andere Probe, aus welcher die Luft in der vollkommensten Weise ausgetrieben war, hatte den kleinsten Widerstand. Da Lenz gleichzeitig die Dichtigkeit des Quecksilbers bestimmte, gelangte Er zu dem bemerkenswerthen Resultat, dafs die Dichtigkeit durch einen Luftgehalt des Quecksilbers nur sehr wenig, der Leitungswiderstand dagegen beträchtlich verändert wird. Umgekehrt zeigte sich bei der Verunreinigung des Quecksilbers mit 0,01 Proc. Blei gar keine Veränderung des Widerstandes, während die Dichtigkeit wesentlich vermindert wurde.

(1) Ann. Phys. Beibl. 8, 894. — (2) Chem. Centr. 1884, 482 (Ausz.). — (3) Ann. Phys. Beibl. 8, 39.

R. Lenz und N. Restzoff (1) untersuchten den Einfluſs der Temperatur auf den *Widerstand des Quecksilbers.* Sie erhielten für den Widerstand des luftfreien Quecksilbers bei der Temperatur 1 zwischen 0° und 100° gegen den $R_o$ bei 0° :

$$R_t = R_o\,(1 + 85771\,.\,10^{-8}\,t + 89677\,.\,10^{-11}\,t^2),$$

und zwischen 0 und 25° :

$$R_t = R_o\,(1 + 8798\,.\,10^{-7}\,t).$$

Die procentische Aenderung zwischen 0 und 100° ergab sich zu 9,50.

Die Angaben von F. Lucas (2) über den *Widerstand der Kohlen,* welche für das elektrische Licht der Leuchtthürme verwendet werden, und über den scheinbaren Widerstand des Lichtbogens haben nur für den Elektrotechniker Wichtigkeit.

O. Boekmann (3) hat Untersuchungen über den elektrischen *Widerstand des Mikrophonkohlencontactes* während der Bewegung angestellt und denselben bei gleichbleibendem Anfangsdruck und gleicher Intensität des durchgehenden Stromes kleiner gefunden als während der Ruhe. Nach Aufhören der Bewegung kehrt der ursprüngliche Widerstand zurück. Die Differenz des Widerstandes der Bewegung und desjenigen der Ruhe ist um so gröſser, je gröſser der Anfangswiderstand und je kleiner der Anfangsdruck ist. Der Widerstand der Bewegung nimmt ceteris paribus bei abnehmender Intensität des durchgehenden Stromes zu, bei constanter Stromstärke und abnehmender Tonintensität dagegen ab, und er ist unabhängig von der Tonhöhe.

N. Hesehus (4) untersuchte den *Einfluſs des Lichtes auf die Elektricitätsleitung des Selens.* Er findet, daſs die Wirkung des Lichtes auf Selen sich ganz wie die elastische Nachwirkung verhält, bestreitet die Annahme Moser's (5) über die Ursache der Lichtwirkung und stellt eine neue Formel für die Abhängigkeit der Leitungsänderung von der Intensität der Bestrahlung auf.

(1) Ann. Phys. Beibl. 8, 593. — (2) Compt. rend. 98, 800, 1040. — (3) Ann. Phys. [2] 22, 651. — (4) Ann. Phys. Beibl. 8, 859 (3 Abhandl.). — (5) Vgl. JB. f. 1883, 214 (Sh. Bidwell).

A. E. Bostwick (1) hat die von Börnstein (2) einerseits, Siemens und Hansemann (3) andererseits verschieden beantwortete Frage nach dem etwaigen *Einflufs des Lichtes auf den elektrischen Leitungswiderstand der Metalle* wieder aufgegenommen. Die Methoden und die Beobachtungsdaten der Untersuchung erfordern eine detaillirte Beschreibung. Das Resultat ist ein negatives; wenn das Licht eine Veränderung des Leitungswiderstandes bei Metallen hervorbringt, so übersteigt sie nicht einige Tausendstel von einem Procent (abgesehen natürlich von den Metalloïden Selen und Tellur).

T. und A. Gray und J. J. Dobbie (4) haben Untersuchungen über den *elektrischen Widerstand von verschiedenen Flintglassorten* angestellt, um gesetzmäfsige Beziehungen zwischen den elektrischen Eigenschaften und der chemischen Zusammensetzung zu finden. Aus den umfangreichen Details der Resultate heben wir hervor, dafs der specifische Leitungswiderstand sowohl mit der Dichte des Glases als auch mit dem Bleioxydgehalt desselben wächst, während er mit zunehmendem Gehalt an Natrium und Kalium sich vermindert (5).

Foussereau (6) bestimmte das *elektrische Leitungsvermögen anhydrischer Salze in geschmolzenem und festem Zustande.* Im ersteren Falle befanden sich die Salze in einer Glasröhre und als Elektroden dienten Platindrähte. Die Beobachtungen zeigten, dafs die geschmolzenen Salze besser leiteten als die Lösungen derselben in der Kälte. Die zweite von uns mitgetheilte Tabelle zeigt, dafs analog den Ergebnissen Bouty's (7), auch hier die innere Reibung dem Widerstand nahezu proportional ist; diese Tabelle bezieht sich auf die Mischung äquivalenter Mengen von *Kali-* und *Natronsalpeter.*

(1) Sill. Am. J. [3] **29**, 133. — (2) JB. f. 1877, 155, 160. — (3) Daselbst f. 1877, 155, 160. — (4) Lond. R. Soc. Proc. **36**, 488. — (5) Vgl. JB. f. 1882, 150 (Foussereau). — (6) Compt. rend. **98**, 1325. — (7) Dieser JB. S. 262.

1. Leitungswiderstände.

| Namen des Salzes | Temp. | Widerst. | Namen des Salzes | Temp. | Widerst. |
|---|---|---|---|---|---|
| $KNO_3$ . . . | 329°<br>355 | 1,66 Ohm<br>1,31 | 1 $KNO_3$ + 1 $NaNO_3$ | 219°<br>355 | 2,40 Ohm<br>0,86 |
| $NaNO_3$ . . . | 300<br>356 | 2,27<br>1,50 | 1 $KNO_3$ + 1 $NaNO_3$ + 2 $NH_4NO_3$ | 140<br>180 | 4,86<br>3,45 |
| $NH_4NO_3$. . . | 154<br>188 | 3,09<br>2,09 | KCl . . . . . . | 359 | 4,19 |
| | | | $ZnCl_2$ . . . . . | 258<br>310 | 4,47<br>2,90 |

| Temp. | Widerstand r | Reibung f | f/r | Temp. | Widerstand r | Reibung f | f/r |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 232° | 2,16 Ohm | 4,041 | 1,871 | 306° | 1,25 Ohm | 2,335 | 1,868 |
| 261 | 1,69 | 3,344 | 1,979 | 332 | 1,08 | 1,881 | 1,826 |
| 283 | 1,41 | 2,855 | 2,025 | 355 | 0,86 | 1,642 | 1,905 |

Der Widerstand der festen Salze ist in der Nähe des Schmelzpunktes mehrere tausendmal gröſser, als derjenige des geschmolzenen und nimmt mit der Temperaturabnahme noch zu. Der absolute Werth des Widerstandes ist beim *Chlorkalium* demjenigen des sehr schlecht leitenden bleihaltigen Glases vergleichbar. Die *Nitrate* leiten bedeutend besser, wie die Kalkgläser. Der Widerstand von Kalisalpeter ist 4 bis 15 mal geringer als derjenige von Natriumsalpeter, gleiche Temperaturen vorausgesetzt.

A. Bartoli (1) beobachtete eine eigenthümliche *Aenderung bei erstarrendem Cetylalkohol*. In einen Porcellantiegel mit geschmolzenem und erhitzten Cetylalkohol wurden Platinelektroden eingesenkt und die Aenderung des Leitungswiderstandes wurde beobachtet, indem ein galvanischer Strom durch den Alkohol und ein Spiegelgalvanometer ging, während eine allmähliche Abkühlung eintrat. Zuerst nahm die Leitungsfähigkeit regelmäſsig ab, aber bei der Erstarrungstemperatur unter 50° wurde

(1) Ann. Phys. Beibl. 8, 712.

sie plötzlich mehr als zehnmal so grofs. Diese Zunahme dauert noch bei der weiteren Abkühlung einige Grade nach dem Erstarren, bis bei etwa 19° der Cetylalkohol seine Leitungsfähigkeit ganz verliert.

A. Bartoli (1) machte vorläufige Mittheilungen über Untersuchungen der *elektrischen Leitungsfähigkeit von Kohlenstoffverbindungen*. Bei diesen Untersuchungen wurden aus den festen oder flüssigen Substanzen Condensatoren gebildet und mit einem Galvanometer und einer Säule verbunden, oder es wurde, wenn die Verbindung flüssig war, eine elektrisch geladene Kugel in dieselbe gehängt und die Abnahme des Potentials gemessen. Die gefundenen Resultate waren folgende : 1) Alle festen Kohlenstoffverbindungen erscheinen ohne Ausnahme als Nichtleiter, wenn sie in einigem Abstande von ihrem Schmelzpunkte beobachtet werden. 2) Wenn in einer isolirenden Flüssigkeit eine leitende feste Substanz gelöst wird, so ist auch die Lösung leitend und ihre Leitungsfähigkeit nimmt mit der Temperatur zu. 3) Folgende flüssige Verbindungen sind nichtleitend sowohl bei niedriger Temperatur als auch in der Nähe ihres Siedepunktes : alle *Kohlenwasserstoffe*, ihre Derivate, welche durch Substitution von Cl, Br, J und Cy an Stelle von H entstehen, die *Chlorüre, Bromüre, Jodüre und Cyanüre der Alkoholradicale*, die *Oxyde der organischen Radicale, die Aether*. 4) Eigene Leitungsfähigkeit besitzen : *das Wasser, die Alkohole, Pseudoalkohole, Aldehyde, Ketone*, die *Säuren, Anhydride, Chinone, Phenole* u. s. w. 5) Die Leitungsfähigkeit nimmt mit der Complicirtheit der Formel zu.

E. Edlund (2) theilte neue Versuche über die *Elektricitätsleitung durch den luftleeren Raum* mit, welche Seine Ansicht, dafs der leere Raum ein guter Elektricitätsleiter ist und dafs der scheinbar mit der Verdünnung ins Unendliche wachsende Widerstand der Gase durch eine beim Uebergange der Elektri-

(1) Chem. Centr. 1884, 785 (Ausz.). — (2) Ann. chim. phys. [6] **3**, 125; Ann. Phys. Beibl. **9**, 145.

cität von den Elektroden zu dem Gase auftretende elektomotorische Gegenkraft erklärt werden mufs, stützen (1).

Auch G. Guglielmo (2) vertritt eine ähnliche Ansicht wie Edlund (oben) in einer Untersuchung über die *elektromotorische Kraft und den Widerstand des elektrischen Funkens.*

C. A. Mebius (3) gab in einer Abhandlung über *elektrische Disjunctionsströme* (mit welchem Namen Edlund die in dem elektrischen Funken auftretenden Gegenströme bezeichnet) ebenfalls Bestätigungen für die Auffassung Edlund's (S. 254).

K. Krajewitsch (4) dagegen suchte Edlund's Theorie der *Leitungsfähigkeit des Vacuums* für Elektricität zu widerlegen. Nach des Letzteren Ansicht müfste der Widerstand des leeren Raumes vom Abstand der Elektroden unabhängig sein. Dagegen zeigt sich bei einer Röhre mit drei Elektroden a b c im Abstand von 205 und 125 mm, dafs wenn durch die Endelektroden a und c kein Strom geht, ein solcher durch ab oder bc fliefst und die Röhre leuchtet. Auch geht der Strom in einer Trichterröhre in einer Richtung hindurch, in der andern nicht. Einige andere Versuche beabsichtigt Krajewitsch noch anzustellen.

Boudet's (5) Untersuchungen über die *Leitungsfähigkeit der verdünnten Luft* und die elektrische Polarisation des Glases enthalten nach dem Referate von G. Wiedemann meist Wiederholungen älterer Versuche mit Geifsler'schen *Röhren* und evacuirten Glaskugeln.

F. Narr (6) hat seine früheren Untersuchungen über das *Eindringen der Elektricität in Gase* und die Zerstreuung der Elektricität (7) mit verbesserten Versuchseinrichtungen fortgesetzt.

A. Naccari und G. Guglielmo (8) untersuchten die

(1) Vgl. JB. f. 1881, 98; f. 1882, 154. — (2) Ann. Phys. Beibl. 8, 288. — (3) Daselbst 8, 318. — (4) Daselbst 8, 605. — (5) Daselbst 8, 834. — (6) Ann. Phys. [2] 22, 550. — (7) JB. f. 1882, 155. — (8) Ann. Phys. Beibl. 8, 401.

*Erwärmung der Elektroden durch den Inductionsfunken* in sehr verdünnten Gasen.

E. Wiedemann's Abhandlung über die *elektrische Entladung in Gasen* (1), welche wir im vorigen JB. besprochen haben, ist auch im Phil. Mag. (2) erschienen.

E. Goldstein's (3) Abhandlung über *elektrische Entladung im Vacuum* und die später zu besprechenden Arbeiten über denselben Gegenstand veranlassen uns zu der Bemerkung, daſs bei der Fülle des Beobachtungsmaterials und den oft weit auseinandergehenden theoretischen Anschauungen der Beobachter die Berichterstattung immer mehr erschwert wird. Goldstein vertritt die Ansicht, daſs der freie Aether und nicht die Gastheilchen des Vacuums als die Träger der Entladung zu betrachten sei. Aehnlich wie Edlund ist Er zu dem Schlusse gekommen, daſs die Undurchdringlichkeit eines möglichst vollkommenen leeren Raumes nicht auf einem Widerstande des Mittels gegen die elektrische Entladung beruht, sondern daſs ein Uebergangswiderstand an der Kathode mit der Verdünnung des Gases wächst. Die Experimentaluntersuchungen Goldstein's, welche in der citirten Abhandlung beschrieben werden, haben den Zweck, die *Leitungsfähigkeit* des *Vacuums* direct nachzuweisen. Sie weisen in der That nach, daſs der Kathodenwiderstand oder was sonst die Ursache für den erschwerten Durchgang der Elektricität durch das Vacuum sein mag, bedeutend verringert wird, wenn man die Kathode auf galvanischem Wege zum Glühen bringt. Als Kathode dient am besten die Kohlenschlinge einer Swan-Lampe. Wenn diese intensiv weiſs glühte, erfolgte die Entladung eines Inductoriums auch durch ein solches Vacuum, welches bei kalter Kathode keine Elektricität mehr durchlieſs. Wurde die Kohlenschlinge zur Anode, die gegenüberstehende Aluminiumelektrode zur Kathode gemacht, so konnte die Entladung auch bei Weiſsgluth der Schlinge nicht wieder hergestellt werden. Neben diesem Versuch werden eine Anzahl ähnlicher beschrieben.

(1) JB. f. 1883, 195. — (2) Phil. Mag. [5] **18**, 35, 85. — (3) Berl. Acad. Ber. 1884, 63.

W. Hittorf (1) hat Seine Untersuchungen über die *Elektricitätsleitung der Gase* fortgesetzt (2). Eine kurze Inhaltsangabe der umfangreichen Abhandlung ist nicht wohl möglich. Hittorf theilt zunächst neue Versuche über die Eigenthümlichkeiten des Kathodenlichtes in Gasen von geringer Dichte mit, welche bei Anwendung des galvanischen Stromes statt des Inductionsstromes auftreten, beschreibt dann das Verhalten der die Kathode umgebenden Gashülle bei gröfserer Dichte und bespricht ausführlich die Folgerungen aus den bis jetzt erkannten Verhältnissen der elektrischen Gasströme. Die Arbeit wird fortgesetzt.

O. Lehmann (3) giebt in einer Abhandlung über *elektrische Entladung in Gasen* eine Zusammenstellung zahlreicher Versuchsresultate, welche darauf abzielt, die grofse Menge elektrischer Lichterscheinungen in Gasen nach characteristischen Merkmalen zu ordnen und ihre Entstehungsbedingungen klarzustellen. Im Gegensatz zu vielen anderen Beobachtern der Entladungsphänomene ist Lehmann der Ansicht, dafs die leuchtende Entladung in allen Fällen intermittirend sei. Das Eigenthümliche Seiner Untersuchungsmethode besteht in der Beobachtung von Entladungen zwischen Elektroden von sehr kleinem Abstande mit Hülfe des Mikroskopes.

Warren de la Rue und H. Müller (4) haben Ihre Untersuchungen über die *elektrische Entladung* mittelst der Chlorsilberbatterie fortgesetzt (5). Die erste Abhandlung betrifft die Abhängigkeit der Funkenlänge von der Form der Elektroden und der Elementenzahl der Batterie resp. der elektromotorischen Kraft. In der zweiten Abhandlung werden Beobachtungen beschrieben, denen zufolge die Entladungsschichten in Vacuumröhren eine gewisse Plasticität und Zähigkeit zeigen. In einer Wasserstoffröhre wurde ein Schirm angebracht, der in der Mitte

(1) Ann. Phys. [2] **21**, 90. — (2) JB. f. 1869, 158; f. 1874, 140; f. 1879, 140; f. 1883, 195. — (3) Ann. Phys. [2] **22**, 305. — (4) Lond. R. Soc. Proc. **36**, 151, 206; Ann. chim. phys. [6] **1**, 145. — (5) JB. f. 1883, 193.

eine Durchbohrung von 63 mm Durchmesser hatte und an dem Ende der Röhre befand sich ein Gefäfs mit absorbirender Kalilauge. Wenn diese erwärmt oder abgekühlt wurde, änderte sich die Zahl der Schichten, und wenn eine Schicht sich dem Schirm näherte und in derselben Richtung fortrückte, so wurde sie durch die Oeffnung hindurchgeprefst, wobei sich ihre Gestalt entsprechend veränderte. Dasselbe trat ein, wenn die Zahl der Schichten abnahm; die vorher durch die Oeffnung getriebene Schicht kehrte durch dieselbe wieder zurück. — Ein anderes Experiment zeigte ebenfalls, dafs sich die Entladungsschichten wie eine zähe Masse verhalten.

A. Schuster (1) hat bezüglich der *Elektricitätsleitung durch Gase* gefunden, dafs bei sehr vorsichtiger Evacuirung einer Entladungsröhre mit *Quecksilberdampf* und vollständiger Ausschliefsung der Luft die Entladung weder einen dunkelen Raum noch Glimmlicht oder Schichtungen zeigt. Ein zweites Experiment zeigt eine scheinbare Abstofsung der Anode auf das Glimmlicht, wie sie ähnlich E. Wiedemann (2) beobachtet hat. Diese Erscheinungen, sowie der von Wiedemann und Hittorf (3) beobachtete rasche Potentialfall in der Nähe der Kathode, geben Schuster die Anhaltspunkte für eine Theorie der Entladungsphänomene, welche sich auf die Annahme gründet, dafs die *Gasmolecüle* an der Kathode in Atome zerfallen und dafs der negativ geladene Bestandtheil mit grofser Geschwindigkeit weggeschleudert wird.

E. Pirani (4) hat ausführliche Untersuchungen über *galvanische Polarisation* angestellt, um die Frage zu entscheiden, ob die chemische Natur der Elektroden einen Einflufs auf die Vorgänge der Polarisation habe. In einem Troge mit schwach angesäuertem destillirtem Wasser wurde als feste Elektrode Platin benutzt, und derselben Elektroden verschiedener Metalle gegenüber gestellt. Als Normalelement diente ein Calomelelement nach v. Helmholtz. Die Gröfse der Polarisation wurde bei

(1) Lond. R. Soc. Proc. **37**, 317. — (2) JB. f. 1883, 195. — (3) Siehe vor. Seite. — (4) Ann. Phys. [2] **21**, 64.

geschlossenem und bei geöffnetem Strome gemessen. Bei geschlossenem Strome nahm die Polarisation für alle Metalle mit Ausnahme von Platin während weniger Minuten schwach zu; Platin erreichte nur langsam eine gewisse Constanz. — Die verschiedenen Combinationen $Metall_H$ / $Platin_O$ geben verschieden grofse Werthe der Polarisation. Die Reihenfolge der Metalle hierbei: Pt, Fe, Cu, Ag, Al, Sn, Pb, Zn, Zn am., Cd läfst vermuthen, dafs der Grad der chemischen Angreifbarkeit der Metalle von grofsem Einflufs auf die Gröfse der Polarisation ist. — Erwärmung der Flüssigkeit brachte eine Verringerung der Werthe, aber keine Aenderung in den Verhältnissen hervor. — Trennung der Elektroden, auch die Trennung durch eine Zwischenzelle mit siedender Flüssigkeit, hebt die Abhängigkeit der Polarisation von der Natur der Elektroden nicht auf, ebensowenig Auspumpen der elektrolytischen Gase. — Die Abhandlung vergleicht noch die gewonnenen Zahlenwerthe mit den von älteren Beobachtern erhaltenen und kritisirt die verschiedenen Untersuchungsmethoden.

A. Oberbeck (1) theilte in Fortsetzung Seiner früheren Abhandlungen über *elektrische Schwingungen* (2) die Methode und die Resultate einer Untersuchung mit, welche R. Falck auf Seine Veranlassung angestellt hat und die sich auf die *Polarisation verschiedener Metalle* in Lösungen von *schwefels. Kalium*, *Chlorkalium*, *Bromkalium* und *Jodkalium* beziehen. Die untersuchten Metalle sind : Aluminium, Gold, Nickel, Palladium, Platin, Silber. Es wurden die Polarisationen bei verschiedener Flächengröfse der Elektroden beobachtet und die Zahlenergebnisse zur Construction von Curven benutzt.

A. Guébhard (3) untersuchte die *Polarisation durch die Ablagerung von Bleisuperoxyd* auf Platinelektroden. Ein Platindraht oder eine Platinröhre von 5 mm Durchmesser wurde als Anode einem weiten hohlen Platin- oder Zinncylinder als Kathode in essigsaurer Bleilösung gegenübergestellt. Dann bedeckte sich die

(1) Ann. Phys. [2] [illegible]1, 189. — (2) JB. f. 1888, 211. — (3) Ann. Phys. Beibl. [illegible], 771.

Kathode sehr gleichmäfsig mit Superoxyd und es entstand eine Polarisation, welche von 0,7 bis 1,5 Volt stieg.

E. Cohn's (1) Abhandlung über die *Gültigkeit des Ohm'schen Gesetzes für Elektrolyte* hat einen wesentlich theoretischen Inhalt.

Koláček (2) schlägt eine neue Methode zur Bestimmung des *elektrischen Leitungsvermögens von Flüssigkeiten* vor. An den langen horizontalen Theil einer U-Röhre werden verticale Röhren angesetzt, in welche Platindrähte einige Millimeter tief eintauchen, und die Potentialdifferenz zwischen denselben, sowie die Stromintensität wird gemessen, wenn die Röhren mit der Flüssigkeit gefüllt sind. Das Verhältnifs der gemessenen Gröfsen giebt dann den Widerstand der Flüssigkeit. Die Genauigkeit der Methode wurde durch Bestimmungen der Leitungsfähigkeit von verdünnter Schwefelsäure, Alkohol u. s. w. geprüft. Die erhaltenen Resultate stimmten sehr gut mit älteren Beobachtungen überein.

F. Neesen (3) beschrieb eine neue *Methode zur Bestimmung des Leitungswiderstandes von Elektrolyten*, deren Wesen darin besteht, dafs zwei Flüssigkeitssäulen von verschiedener Länge in die Zweige einer Wheatstone'schen Brücke eingeschaltet werden, so dafs die elektromotorischen Kräfte der Polarisation, die von den beiden Elektrolyten herrühren, einander entgegengesetzt wirken. Neben die kürzere der beiden Flüssigkeitssäulen wird ein Rheostat eingeschaltet und mit Hülfe desselben der Widerstand in beiden Zweigen gleich gemacht. Dann ist der Widerstand der Flüssigkeitssäule, deren Länge gleich der Differenz der eingeschalteten Schichten ist, gleich dem eingeschaltenen Rheostatenwiderstand, falls dafür gesorgt wird, dafs überall der Querschnitt der Schichten und die Beschaffenheit der Elektroden gleich ist. Erstere Bedingung wird erfüllt, indem man die Flüssigkeit in zwei Glasröhren einschliefst, die aus derselben gröfseren Röhre geschnitten wurden.

Derselbe (3) bestimmte mit Hülfe Seiner eben beschriebenen Methode den *Einflufs der Magnetisirung auf das*

(1) Ann. Phys. [2] **21**, 646. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **89**, 873. — (3) Ann. Phys. [2] **23**, 482.

*Leitungsvermögen des Eisenvitriols.* Die Versuche, welche mit feineren Apparaten fortgesetzt werden sollen, lassen darauf schliefsen, dafs eine Magnetisirung von der Art, dafs die magnetischen Curven senkrecht zu den Stromlinien stehen, keine Wirkung hat, dafs aber eine Magnetisirung bei axialer Lage der Röhre das Leitungsvermögen vergröfsert eventuell die elektromotorische Kraft der Polarisation vermindert.

G. Foussereau (1) fand bei einer Untersuchung über die *elektrische Leitungsfähigkeit des destillirten Wassers und des Eises,* dafs die bei längerem Stehen und bei einer Temperatursteigerung über 30° sich in steigendem Mafse auflösenden alkalischen Bestandtheile des Glases die Leitungsfähigkeit des in Glasgefäfsen befindlichen Wassers erheblich steigern. Auch zeigte sich, dafs bei der Destillation mitgeführte lösliche Stoffe eine, wenn auch geringere Erhöhung der Leitungsfähigkeit des Wassers zur Folge haben, wie auch in noch geringerem Grade Spuren von Säuren und Salzen, welche in der Luft des Laboratoriums enthalten sind. Der Einflufs der Temperatur auf die Leitungsfähigkeit des Wassers wurde von Foussereau dem Poiseuilleschen Gesetz für die innere Reibung entsprechend gefunden. Endlich ergab sich für *Eis,* welches aus destillirtem Wasser hergestellt wurde, ein Widerstand, der bei der Gefriertemperatur 15000 mal gröfser war, als derjenige des flüssigen Wassers.

Chevreul (2) bemerkt aus Anlafs der obigen Mittheilungen von Foussereau, dafs Er seit langer Zeit auf die allmähliche *Auflösung der Alkalien des Glases durch das Wasser* aufmerksam gemacht habe.

F. Kohlrausch (3) fand, dafs die *elektrische Leitungsfähigkeit des im Vacuum destillirten Wassers* noch bedeutend kleiner ist, als sie sich bei Seinen früheren (4) Untersuchungen ergeben hatte. Er schliefst aus den Versuchsdaten, dafs das Leitungsvermögen des Wassers bei 18° sich zu dem des Quecksilbers wie 1 : 40 Milliarden verhält, so dafs ein um die Erde

(1) Compt. rend. **99**, 80. — (2) Daselbst **99**, 82. — (3) Berl. Acad. Ber. 1884, 961. — (4) JB. f. 1876, 115.

gelegter Quecksilberfaden denselben Widerstand besäfse, wie ein ebenso dicker 1 mm langer Wasserfaden.

E. Bouty (1) fand bei einer Untersuchung der *Leitungsfähigkeit sehr verdünnter Salzlösungen* eine Gesetzmäfsigkeit von grofser und allgemeiner Bedeutung, dafs nämlich die Leitungsfähigkeit von Lösungen anhydrischer Salze, falls die Verdünnung die Grenze 1 : 1000 überschreitet, sich solchen Werthen nähern, welche der in der Gewichtseinheit der Lösung enthaltenen Salzmenge p proportional, dem *Aequivalentgewicht* des Salzes aber umgekehrt proportional sind. Die Leitungsfähigkeit einer stark verdünnten Salzlösung läfst sich diesem Gesetz zufolge ausdrücken durch eine Formel $c = kp/e$, in welcher k eine für alle untersuchten Salze constante Gröfse bedeutet. Wie man aus der folgenden Tabelle ersieht, welche die Werthe des Leitungswiderstandes r verschiedener Salzlösungen mit einer gleich stark verdünnten Chlorkaliumlösung vergleicht und in der letzten Columne das Verhältnifs zwischen den Aequivalenten des Salzes und des Chlorkaliums enthält, ist das Gesetz in hohem Grade exact. Bei hydratbildenden Salzen wird aber bei der Lösung 1 : 4000 die Constanz des relativen Widerstandes noch nicht erreicht.

| Formel des Salzes | Aequiv. | Werthe von r bei der Concentration $^1/_{20}$ | $^1/_{200}$ | $^1/_{1000}$ | $^1/_{4000}$ | $\varrho$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $NH_4Cl$ . . . | 53,5 | 0,743 | 0,730 | 0,724 | 0,724 | 0,718 |
| $KCl$ . . . . | 74,5 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 | 1,000 |
| $NH_4NO_3$ . . . | 80 | 1,208 | 1,134 | 1,156 | 1,133 | 1,074 |
| $K_2SO_4$ . . . | 87 | 1,507 | 1,338 | 1,257 | 1,182 | 1,169 |
| $K_2CrO_4$ . . . | 98 | 1,473 | 1,375 | 1,312 | — | 1,304 |
| $KNO_3$ . . . | 101 | 1,555 | 1,431 | 1,371 | — | 1,356 |
| $KBr$ . . . . | 119 | 1,472 | 1,536 | 1,531 | — | 1,597 |
| $KClO_3$ . . . | 122,5 | — | 1,717 | 1,649 | — | 1,649 |
| $KClO_4$ . . . | 138,5 | — | 1,898 | 1,867 | — | 1,859 |
| $Ag_2SO_4$ . . . | 156 | — | — | 2,181 | 1,981 | 2,094 |
| $Pb(NO_3)_2$ . . | 165,5 | 3,721 | 2,834 | 2,580 | 2,213 | 2,221 |
| KJ . . . . | 166 | 2,132 | 2,202 | 2,108 | 2,212 | 2,233 |
| $AgNO_3$ . . . | 170 | 2,865 | 2,480 | 2,480 | 2,149 | 2,281. |

(1) Compt. rend. 98, 140; Ann. chim. phys. [6] 3, 433.

Berthelot (1) bemerkte, dafs in dem oben besprochenen Gesetze von Bouty, wie in dem Faraday'schen Gesetz von der Aequivalenz der elektrolytischen Processe, die *Aequivalent-(Verbindungs-)gewichte* bestimmend sind, nicht aber die *Atomgewichte*.

Zwischen A. Wurtz (2) und Berthelot (3) fand anläfslich dieser Bemerkung des Letzteren eine Discussion statt, in welcher Wurtz zunächst darauf aufmerksam machte, dafs die Metallmengen, welche aus den verschiedenen Metallchloriden durch den elektrolytischen Procefs ausgeschieden werden, während jedesmal 1 Atom Chlor frei wird, durchaus nicht in dem Verhältnifs der *Aequivalentgewichte* stehen, wenn man diese so definirt, wie es Berthelot gethan hat. Es handelt sich, sagt Wurtz, weder um *Atomgewichte*, noch um *Aequivalente* im gewöhnlichen Sinne dieses Wortes, vielmehr mufs die *Valenz* oder *Atomicität* der Elemente, wie es Salet (4) gethan hat, mit in Betracht gezogen werden. Berthelot's Gegenbemerkung ist dem Berichterstatter nicht ganz verständlich, da sie sich auf die Aeufserung zuspitzt, elektrolytisch äquivalente Mengen entsprächen nicht den *Atomgewichten*, was Wurtz gar nicht behauptet hat.

In einer zweiten Untersuchung bestimmte Bouty (5) die Abhängigkeit der *Leitungsfähigkeit sehr verdünnter Salzlösungen* von der Temperatur und fand, dafs die Leitungsfähigkeit bei neutralen Salzen proportional der Temperaturerhöhung zunimmt nach der Formel $c_t = C_0\ (1 + xt)$, in welcher x die für alle untersuchten Salze constante Zahl 0,033543 ist (6). Daher gilt die Proportionalität der Widerstände mit den Verbindungsgewichten für alle Temperaturen. Bouty macht darauf aufmerksam, dafs die Constante x nahezu übereinstimmt mit der entsprechenden Constanten des Poiseuille'schen Gesetzes, welches die Abhängigkeit der Leitungsfähigkeit verdünnter Salzlösungen

(1) Compt. rend. **98**, 141. — (2) Daselbst **98**, 176, 321. — (3) Daselbst **98**, 264. — (4) JB. f. 1867, 117. — (5) Compt. rend. **98**, 326. — (6) Vgl. JB. f. 1879, 137 f. (F. Kohlrausch).

von der inneren Reibung unter Berücksichtigung der Temperatur ausdrückt.

E. Bouty (1) weist in einer weiteren Abhandlung die Uebereinstimmung nach, welche zwischen den Ergebnissen Seiner oben besprochenen Untersuchungen über die *Leitungsfähigkeit verdünnter Salzlösungen* und den Resultaten der Hittorf'schen Untersuchungen (2) über die *Wanderung der Ionen* und ihre Ueberführungszahlen bestehen. Das Gesetz von Bouty findet exacte Anwendung auf alle elektrolytischen Salzlösungen, bei welchen die relative Concentration an den beiden Elektroden nach Hittorf sich nicht ändert. Die Constante des Bouty-schen Gesetzes entfernt sich aber im anderen Falle eben so sehr von ihrem normalen Werth, als die Ueberführungszahlen Hittorf's von dem Werth 0,5. — Ferner bespricht Derselbe den Zusammenhang Seines Gesetzes mit dem Faraday'schen Gesetz der Elektrolyse (3).

Derselbe (4) hat endlich auch *organische Substanzen* in sehr verdünnten Lösungen auf ihre *Leitungsfähigkeit* untersucht. Dieselben ließen aber keine bemerkenswerthere allgemeine Gesetzmäßigkeiten entdecken. Sie leiteten durchweg überhaupt sehr schlecht. — Untersuchungen des *Kalihydrates* und der Hydrate der *schwefligen Säure* führten zu dem Schlusse, daß dieselben verschiedene Hydrate von genau bestimmter chemischer Zusammensetzung bilden.

W. Ostwald (5) ist auf Grund einer Untersuchung der *elektrischen Leitungsfähigkeit der Säuren* zu dem Schlusse gekommen, „daß zwischen der Geschwindigkeit, mit welcher unter dem Einfluß der Säuren chemische Reactionen sich vollziehen, und der Geschwindigkeit, mit welcher die Theilmoleküle derselben Säuren bei der Elektrolyse den Transport der Elektricität ausführen, eine vollständige Proportionalität besteht." In der ersten Mittheilung giebt Ostwald eine vergleichende Uebersicht über Versuche, welche mit normalen Säurelösungen

(1) Compt. rend. **98**, 797. — (2) JB. f. 1859, 39. — (3) Compt. rend. **98**, 908. — (4) Daselbst **99**, 30. — (5) J. pr. Chem. [2] **30**, 93, 225.

angestellt wurden. Die erste Columne derselben enthält das Leitungsvermögen der Säuren, verglichen mit dem der Salzsäure = 100; unter II sind die Geschwindigkeitsgröſsen verzeichnet, welche bei der Katalyse des Methylacetats erhalten wurden, unter III die entsprechenden Werthe für die Inversion des Rohrzuckers. Die Proportionalitat der drei Columnen ist auffällig.

| | | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|---|
| 1. | Salzsäure, $HCl$ | 100 | 100 | 100 |
| 2. | Bromwasserstoff, $HBr$ | 101,0 | 98 | 111 |
| 3. | Salpetersäure, $HNO_3$ | 99,6 | 92 | 100 |
| 4. | Aethylsulfosäure, $C_2H_5SO_2OH$ | 79,9 | 98 | 91 |
| 5. | Isäthionsäure, $C_2H_4OH\text{-}SO_2OH$ | 77,8 | 98 | 92 |
| 6. | Benzolsulfosäure, $C_6H_5\text{-}SO_2OH$ | 74,8 | 99 | 104 |
| 7. | Schwefelsäure, $H_2SO_4$ | 65,1 | 73,9 | 73,2 |
| 8. | Ameisensäure, $HCOOH$ | 1,68 | 1,31 | 1,53 |
| 9. | Essigsäure, $CH_3\text{-}COOH$ | 0,424 | 0,345 | 0,400 |
| 10. | Monochloressigsäure, $CH_2Cl\text{-}COOH$ | 4,90 | 4,30 | 4,84 |
| 11. | Dichloressigsäure, $CHCl_2\text{-}COOH$ | 25,3 | 23,0 | 27,1 |
| 12. | Trichloressigsäure, $CCl_3\text{-}COOH$ | 62,3 | 68,2 | 75,4 |
| 13. | Glycolsäure, $CH_2OH\text{-}COOH$ | 1,34 | — | 1,31 |
| 14. | Methylglycolsäure, $CH_2(OCH_3)COOH$ | 1,76 | — | 1,82 |
| 15. | Aethylglycolsäure, $CH_2(OC_2H_5)COOH$ | 1,30 | — | 1,37 |
| 16. | Diglycolsäure, $O(CH_2\text{-}COOH)_2$ | 2,56 | — | 2,67 |
| 17. | Propionsäure, $C_2H_5\text{-}COOH$ | 0,325 | 0,304 | — |
| 18. | Milchsäure, $C_2H_4OH\text{-}COOH$ | 1,04 | 0,90 | 1,07 |
| 19. | β-Oxypropionsäure, $C_2H_4OH\text{-}COOH$ | 0,606 | — | 0,80 |
| 20. | Glycerinsäure, $C_2H_3(OH)_2\text{-}COOH$ | 1,57 | — | 1,72 |
| 21. | Brenztraubensäure, $C_2H_3O\text{-}COOH$ | 5,60 | 6,70 | 6,49 |
| 22. | Buttersäure, $C_3H_7\text{-}COOH$ | 0,316 | 0,300 | — |
| 23. | Isobuttersäure, $C_3H_7\text{-}COOH$ | 0,311 | 0,268 | 0,335 |
| 24. | Oxyisobuttersäure, $C_3H_6OH\text{-}COOH$ | 1,24 | 0,92 | 1,06 |
| 25. | Oxalsäure, $(COOH)_2$ | 19,7 | 17,6 | 18,6 |
| 26. | Malonsäure, $CH_2(COOH)_2$ | 3,10 | 2,87 | 3,08 |
| 27. | Bernsteinsäure, $C_2H_4(COOH)_2$ | 0,581 | 0,50 | 0,55 |
| 28. | Aepfelsäure, $C_2H_3OH(COOH)_2$ | 1,34 | 1,18 | 1,27 |
| 29. | Weinsäure, $C_2H_2(OH)_2(COOH)_2$ | 2,28 | 2,30 | — |
| 30. | Traubensäure, $C_2H_2(OH)_2(COOH)_2$ | 2,63 | 2,30 | — |
| 31. | Brenzweinsäure, $C_3H_6(COOH)_2$ | 1,08 | — | 1,07 |
| 32. | Citronensäure, $C_3H_4(OH)\equiv(COOH)_3$ | 1,66 | 1,63 | 1,73 |
| 33. | Phosphorsäure, $PO(OH)_3$ | 7,27 | — | 6,21 |
| 34. | Arsensäure, $AsO(OH)_3$ | 5,38 | — | 4,81 |

Die weiteren Untersuchungen Ostwald's beziehen sich auf die Abhängigkeit des Leitungsvermögens der Säuren von der Verdünnung. Die Resultate derselben erinnern zuweilen an diejenigen Bouty's für verdünnte Lösungen anhydrischer Salze, indem die meisten Säuren bei starker Verdünnung Leitungsvermögen zeigen, welche gegen Grenzwerthe convergiren. Indessen treten die Gesetzmäfsigkeiten nicht so scharf hervor als bei Bouty, und die Schlüsse, welche Ostwald aus Seiner Tabelle zieht, scheinen öfter etwas gewagt zu sein, weshalb wir auf dieselben nicht näher eingehen. Auch tritt der Parallelismus der oben mitgetheilten Zahlenreihen nicht schärfer hervor, wenn man die Leitungsfähigkeit der verdünnten statt der normalen Säurelösungen in dieselben einsetzt. Diese Zahlenreihen rechtfertigen aber die weitgehenden Schlüsse Ostwald's in Betreff der Bedeutung der Proportionalität zwischen den Leitungsvermögen und den Geschwindigkeitsconstanten. „Vor allen Dingen ist kaum eine anschaulichere Bestätigung der von Clausius aufgestellten Theorie der *Elektrolyse* denkbar, als die genannte Beziehung. Ueberlegt man, dafs die Geschwindigkeit einer chemischen Reaction bedingt wird durch die Häufigkeit des Zusammentreffens der Moleküle in einem Zustande, welcher den Austausch der direct bei der Umwandlung betheiligten Atome gestattet, und dafs nach der Theorie von Clausius gerade dieselben Ursachen den Austausch der elektrolytischen Theilmoleküle und damit den Transport der Elektricität bestimmen, so liegt die Nothwendigkeit der genannten Beziehung vor Augen." Ostwald nimmt mehrfach Bezug auf eine Abhandlung von S. Arrhenius, welche in schwedischer Sprache erschienen ist und unserer Berichterstattung noch nicht zugänglich war. Arrhenius ist unabhängig zu ähnlichen Resultaten gelangt, wie Ostwald. Wir bemerken noch, dafs Letzterer die Widerstandsbestimmungen nach der Methode von F. Kohlrausch (1) ausführte.

(1) JB. f. 1880, 154 f.

E. Pfeiffer (1) hat Untersuchungen über die *elektrische Leitungsfähigkeit des kohlensauren Wassers* angestellt und eine neue Methode, Flüssigkeits*widerstände* unter hohen Drucken zu messen, angegeben. Aus den Resultaten der Versuche ist hervorzuheben, dafs die Lösung von Kohlensäure in Wasser zu den schlechtestleitenden Elektrolyten gehört, die bis jetzt bekannt sind, und dafs eine Aenderung des Leitungsvermögens des kohlensauren Wassers durch Druckänderung nicht festgestellt wurde. Aus anderen Erscheinungen, die wir nicht eingehend erörtern können, zieht Pfeiffer den Schlufs, dafs die Lösung von *Kohlensäure* in Wasser eher als eine chemische Verbindung von ähnlicher Constitution wie die kohlenstoffhaltigen Körper Oxalsäure, Weinsäure und Essigsäure aufzufassen ist, denn als eine physikalische Lösung der hypothetischen Kohlensäure $H_2CO_3$ in Wasser.

G. Gore hat zwei Untersuchungen über einige *Beziehungen zwischen der chemischen Corrosion von Metallen und dem galvanischen Strom* (2) und über einige *neue Erscheinungen bei der Elektrolyse* (3) veröffentlicht. Die letztere betrifft die Abhängigkeit der Abscheidung des gelösten Metalles von der Natur der Elektroden. An dieselbe anknüpfend macht Gore noch einige Bemerkungen über den *Leitungswiderstand von Kathoden* (4).

H. Schucht (5) besprach einige Phänomene, welche bei der *Elektrolyse von Metallsalzen* auftreten, namentlich die Art der Metallabscheidung und Oxydbildung am positiven Pol.

A. Volta (6) theilte bezüglich der *Deformation von polarisirten Elektroden*, welche Gouy (7) bei festen Körpern beobachtet hat, mit, dafs die Oberflächencontractibilität des *Quecksilbers* bei der Polarisation durch den Contact mit ozonisirtem Sauerstoff vermehrt wird.

J. Hoffer (8) beschäftigte sich mit der *Sauerstoffentwickelung auf elektrolytischem Wege*, um ein zu feineren Gasanalysen

(1) Ann. Phys. [2] **22**, 625. — (2) Lond. R. Soc. Proc. **36**, 331. — (3) Daselbst **37**, 24; Chem. News **49**, 215. — (4) Lond. R. Soc. Proc. **37**, 35. — (5) Chem. News **49**, 109. — (6) Ann. Phys. Beibl. **8**, 133. — (7) JB. f. 1883, 220. — (8) Ungar. naturw. Ber. **1**, 8.

taugliches reines Gas zu gewinnen. Bei der Darstellung des Sauerstoffs aus einer mit Schwefelsäure versetzten concentrirten Lösung von schwefelsaurem Kupfer ergab sich als Vorbedingung zur Abscheidung eines vollkommen reinen Gases, dafs als negative Elektrode eine möglichst grofse Kupferplatte verwendet und mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Kupfer möglichst bedeckt werde. Ferner empfiehlt es sich, der Lösung einen 10procentigen Schwefelsäurezusatz zu geben und die Temperatur nicht unter 15 bis 20° sinken zu lassen. Als positive Elektrode wurde ein Platinblechstreifen benutzt, und das Gas wurde, um das gebildete Ozon zu zerstören, durch Manganhyperoxyd geleitet.

F. Mareck (1) beobachtete bei der *elektrolytischen Darstellung des Chlorstickstoffs* aus einer kalt gesättigten Salmiaklösung einigemale auf der negativen Platinelektrode einen eigenthümlichen braunschwarzen Niederschlag, dessen Natur und Entstehungsweise indessen nicht aufgeklärt werden konnte.

G. Gore (2) theilte einige Versuche über den *elektrolytischen Niederschlag von Kohle, Bor und Silicium* mit. Eine geschmolzene Mischung von reinem Natronhydrat, reiner gefällter Kieselsäure und dem anhydrischen Gemisch von Soda und Potasche gab bei der Elektrolyse zwischen Platinelektroden bei 10 Smee-Elementen an die Kathode schwarze Massen ab, welche sich als Kohlenstoff erwiesen. In derselben Weise behandelt schied ein Gemisch von Potasche und Fluorkiesel-Kalium Silicium aus. Bei anderen Versuchen mit ähnlichen Gemischen und Lösungen war kein entsprechender Niederschlag zu erzielen.

Derselbe (3) unterwarf *Silberfluorid, -chlorat und -perchlorat der Elektrolyse.* Eine Lösung von Fluorsilber leitete den elektrischen Strom sehr gut, wenn sie mit Fluorwasserstoff angesäuert wurde und ein einziges Smee'sches Element genügte zur Elektrolyse. Während eine Silberanode in einer Lösung von Cyansilber in Cyankalium rein und blank bleibt und gleichmäfsig angegriffen wird, bekommt sie in der Lösung des Fluorids

(1) Chem. Centr. 1884, 481. — (2) Chem. News 50, 113. — (3) Daselbst 50, 150.

eine rauhe Oberfläche und wird brüchig. Versuche mit einer Silberröhre widersprachen der Annahme, dafs diese Zerstörung in einer Diffusion von Fluor durch das Silber begründet sei. In den Lösungen des Chlorates und Perchlorates bedeckte sich die Anode bald mit einem schwarzen Ueberzug von Silbersuperoxyd und zerfiel nur langsam.

Die Bemerkungen von J. H. Gladstone und A. Tribe (1) über die *Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure sowie von Salzhydraten* enthalten keine neuen Thatsachen. Dieselben machen, veranlafst durch eine Untersuchung Frankland's (2), darauf aufmerksam, dafs man auf Grund der elektrolytischen Erscheinungen nicht bestimmen kann, ob die elektrolysirte Lösung $H_2SO_4$ respective $CuSO_4$ oder Hydrate derselben enthält.

A. Bartoli und G. Papasogli (3) haben, wie früher andere Verbindungen (4), so jetzt *Phenollösungen mit Kohle- und Platinelektroden* elektrolysirt und die dabei gebildeten Producte untersucht. In Lösungen von Phenol in Natrium- oder Kaliumhydrat fand sich stets eine durch Mineralsäuren nicht fällbare Säure $C_7H_6O_4$ (Schmelzpunkt 93°), isomer mit den *Dioxybenzoësäuren.* Als Zersetzungsproduct der Retortenkohle bildet sich *Mellogen* (4) in gröfserer Quantität. — In *Phenolkalium*lösung bildet sich aufserdem eine amorphe unschmelzbare Verbindung $C_{65}H_{48}O_8$, welche durch Mineralsäuren gefällt wird; an Stelle derselben findet man in der *Phenolnatrium*lösung eine Säure $C_{29}H_{20}O_8$. Diese spaltet sich durch verdünnte Säuren in die Körper $C_{17}H_{10}O_5$ und $C_{12}H_{10}O_3$, von denen der letztere bei 75° schmilzt, in Alkohol löslich sowie *isomer* mit *Hydrochinoäther* (5) ist.

Dieselben (6) fanden bei der *Elektrolyse von mellithsaurem Natrium* an der Anode nur Kohlensäure und Sauerstoff unter Bildung von *Mellithsäure*, an der Kathode Wasserstoff. Bei länger andauernden Strömen bildet sich nicht Hydromellithsäure,

(1) Lond. R. Soc. Proc. **36**, 215. — (2) Chem. News **49**, 61. — (3) Gazz. chim. ital. **14**, 90; Ann. Phys. Beibl. **8**, 132; Ber. (Ausz.), 1884, 572. — (4) JB. f. 1882, 168; f. 1883, 223. — (5) JB. f. 1877, 643. — (6) Ann. Phys. Beibl. **8**, 712.

sondern neben kohlensaurem Natron ein die Lösung rothfärbendes Oxydationsproduct.

E. Rotondi (1) unterwarf *Anilin* der *Elektrolyse* und untersuchte die dabei gebildeten Producte. Das reine Anilin wurde von dem elektrischen Strom selbst wenn die Intensität desselben so grofs war, dafs er in der Stunde 175 ccm Wasserstoffgas entwickelte, nicht merklich zersetzt, während kräftige Elektrolyse erfolgte, als es mit Ammoniak stark alkalisch gemacht war. Am negativen Pole erfolgte dann kräftige Wasserstoffentwickelung, während an der positiven Elektrode, wo sich fast keine Gase ausschieden, zuerst eine röthliche Substanz und später, als die Elektrolyse 3 Tage lang fortgesetzt war, eine schwarze theerige Masse ausgeschieden wurde, wobei sich gleichzeitig die Flüssigkeit röthete. Da dieselbe nur noch schwach alkalisch reagirte, mufste das Ammoniak gröfstentheils zersetzt sein und die gebildete Substanz konnte nicht aus Rosanilinsalzen bestehen. Aus den Producten der Elektrolyse liefsen sich eine Anzahl verschieden färbender Substanzen abscheiden, so dafs die Elektrolyse des Anilins sich vielleicht zu Zwecken der *Färberei* verwenden läfst (2). Die wichtigsten chemischen Processe der Elektrolyse sind wahrscheinlich : 1) die Bildung von *Diazoverbindungen* :

$$C_6H_4(NH_2)NO_2H + NO_2H = C_6H_4\text{-}N_2\text{-}NO_2 + 2H_2O.$$

2) die Bildung von *Diazoamidoverbindungen* :

$$2C_6H_5\text{-}NH_2 + NO_2H = C_6H_5\text{-}N_2\text{-}NH\text{-}C_6H_5 + 2H_2O;$$

$$C_6H_5\text{-}N_2\text{-}NO_2 + C_6H_5\text{-}NH_2 = C_6H_4N_2\text{-}NH\text{-}C_6H_5 + NO_2H.$$

3) die Bildung von *Azoverbindungen* durch directe Oxydation des Amids :

$$2C_6H_5\text{-}NH_2 + 2O = 2H_2O + C_6H_5N_2C_6H_5.$$

und endlich die Bildung von *Amidoazoderivaten* durch molekulare Umlagerung der Diazoamidoverbindungen.

E. Drechsel (3) hat im Anschlufs an frühere Untersuchungen (4) durch *Elektrolyse mittelst Wechselstromes* aus Phenol und Schwefelsäure *Phenolätherschwefelsäure* darzustellen

(1) Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino **20**, 4 S. Sep.-Abdr. — (2) Vgl. JB. f. 1882, 156 (Goppelsröder). — (3) J. pr. Chem. [2] **29**, 229. — (4) JB. f. 1879, 141; f. 1882, 161.

versucht. Eine gesättigte Lösung von doppelt-kohlensaurer Magnesia wurde mit dem gleichen Volumen einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia von der Stärke, wie sie als Reagens benutzt wird, gemischt und das Ganze mit käuflicher reiner Carbolsäure gemischt. Etwa 400 ccm dieser Mischung wurden dann etwa 30 Stunden lang unter Abkühlung mit Wechselströmen elektrolysirt, und die gewonnene Flüssigkeit, sowie die Belegungen der Elektroden (grofse Platinbleche) analytisch untersucht. Es zeigte sich, dafs sich sowohl synthetische als auch analytische Processe abgespielt hatten. Erstere führten zur Bildung von *Phenolätherschwefelsäure* und aufserdem von *γ-Diphenol* und *γ-Diphenolschwefelsäure*, letztere zur Entstehung einer ganzen Reihe verschiedener Säuren. Das Phenol wird nämlich durch den Wechselstrom zu Hydrochinon bez. Brenzcatechin oxydirt, und es bildet sich *γ-Diphenol* (1) nach der Gleichung :

$$2C_6H_5\text{-}OH + O = HO\text{-}C_6H_4\text{-}OH + H_2O.$$

Die Entstehung der Säuren erklärt Drechsel durch Umwandlung des Brenzcatechins, welches durch Aufnahme von Wasserstoff und Sauerstoff in Säuren der Ameisensäure- und der Oxalsäurereihe übergehe. Die Phenolätherschwefelsäure entstehe dagegen durch Oxydation und nachfolgende Reduction :

$$\text{I. } C_6H_5\text{-}OH + HO\text{-}SO_2\text{-}OH + O = C_6H_5\text{-}O\text{-}O\text{-}SO_2\text{-}OH + H_2O.$$

$$\text{II. } C_6H_5\text{-}O\text{-}O\text{-}SO_2\text{-}OH + H_2 = C_6H_5\text{-}O\text{-}SO_2\text{-}OH + H_2O.$$

Das Zwischenglied der Umwandlung ist isomer mit Hydrochinon-(Brenzcatechin-)monätherschwefelsäure und könnte sich theilweise in diese umsetzen. — Im ersten Theile Seiner Abhandlung macht Drechsel auf einige Erscheinungen aufmerksam, welche bei der Elektrolyse mit Wechselströmen auftreten, wenn die wirksame Oberfläche der Elektroden sehr klein ist, die aber bereits von de la Rive und von Planté (2) beobachtet worden sind.

E. Warburg (3) hat *festes Glas*, dessen galvanisches Leitungsvermögen neuerdings durch Foussereau (4) und

(1) JB. f. 1879, 585. — (2) JB. f. 1866, 98. — (2) Ann. Phys. [2] 21, 622. — (3) JB. f. 1882, 150.

Th. Gray (1) untersucht wurde, der *Elektrolyse* unterworfen. Auf der Anodenseite des auf 300° erhitzten Kalk-Natronglases zwischen Quecksilberelektroden (es wurde eine Batterie von 30 Bunsen'schen Elementen angewendet) scheidet sich eine schlecht leitende Kieselsäureschicht ab, welche die Intensität des Stromes bald auf einen kleinen ihres ursprünglichen Werthes reducirt, und welche sich dem Auge durch die Farbe dünner Blättchen zu erkennen giebt. Die Bildung dieser Schicht und damit die Stromschwächung wird vermieden, wenn man Natriumamalgam als Anode verwendet. Dann wird bei der Elektrolyse dieselbe Natriummenge von der Kathode abgegeben, welche chemisch äquivalent ist der Silbermenge, die in einem eingeschalteten Silbervoltameter gleichzeitig niedergeschlagen wird.

A. Destrem (2) beobachtete, daſs eine *Zersetzung des Benzins, Toluidins und Anilins* eingeleitet werden kann, indem man den Funken eines Ruhmkorff'schen Inductionsapparates zwischen zwei in der Flüssigkeit befindlichen Platinspitzen überspringen läſst. Es bildeten sich dabei Gase, welche über Quecksilber aufgefangen werden konnten und in der Flüssigkeit setzte sich ein Niederschlag von flockiger Kohle ab. Die ausgeschiedenen Gase waren : beim Benzin 42 bis 43 Proc. *Acetylen*, 57 bis 58 Proc. *Wasserstoff*; beim Toluidin 23 bis 24 Proc. *Aethylen*, 76 bis 77 Proc. *Wasserstoff;* beim Anilin 21 Proc. *Acetylen*, 65 Proc. *Wasserstoff*, 9 Proc. *Cyanwasserstoff*, 5 Proc. *Stickstoff*. Die auſser dem Kohlenniederschlag in der Flüssigkeit ausgeschiedenen Substanzen sollen näher untersucht werden.

H. Moissan (3) zersetzte *Phosphortrifluorid durch den Inductionsfunken* eines Ruhmkorff'schen Apparates. Das Gas war in einem Reagensröhrchen über einem Quecksilberbad, durch welches die Poldrähte eingeführt wurden, abgeschlossen. Wenn der Inductionsfunke längere Zeit wirkte, setzte sich an der

(1) JB. f. 1882, 149. — (2) Compt. rend. **99**, 138. — (3) Daselbst **99**, 970.

Wand des Glases Phosphor ab und es verringerte sich das Volumen des Gases, indem sich Phosphorpentafluorid bildete:

$$4PFl_3 \text{ (16 vol.)} + PFl_3 \text{ (4 vol.)} = 3PFl_5 \text{ (12 vol.)} + 2P.$$

Enthielt das Gläschen eine Spur von Feuchtigkeit, so bildete sich auch Fluorsilicium, dessen Quantum mit der Zeit wuchs. Wahrscheinlich entstand dann durch die gleichzeitige Zersetzung des Fluorids und des Wassers Flufssäure, welche das Glas angriff.

P. Hautefeuille und J. Chappuis (1) haben gefunden, dafs sich aus einem *Gemisch von Sauerstoff und Chlor*, dem eine Spur Stickstoff beigemischt ist, durch das *Effluvium* (2) eine Verbindung, welcher nach deutscher Bezeichnungsweise die Formel $N_2Cl_2O_{18}$ entspricht, bildet, indem sich $1\,Cl_2O_7$ mit $2NO_2$ verbindet.

A. Figuier (3) hat näher untersucht, welche *Verbindungen sich in verschiedenen Gassäulen bilden* und im Zusammenhang damit die Bildung chemischer Verbindungen aus Gasgemischen unter dem Einflufs des *Effluviums* beobachtet. Die in der Mittheilung gegebene Aufzählung der untersuchten Gase und der aus ihnen erhaltenen Producte ist ohne allgemeineres Interesse.

W. v. Bezold (4) hat Versuche über die von Kirchhoff theoretisch abgeleitete und von Quincke 1856 (5) experimentell bestätigte *Brechung von Stromlinien* an der Grenze verschiedener Mittel angestellt, indem Er die Potentiallinien auf Platten von 12 cm Länge und 4 cm Breite, durch welche der Strom einer Dynamomaschine von ca. 12 Ampère geleitet wurde, durch aufgestreutes sehr feines Eisenpulver sichtbar machte. Die Platten waren aus Kupfer und Zink, beziehungsweise aus Kupfer und Neusilber zusammengesetzt; die Trennungslinie war bei zwei Platten gerade, bei den anderen kreisförmig, indem ein Loch beispielsweise in eine Kupferplatte geschnitten und durch eine andere Platte wieder ausgefüllt wurde. Die Brechung der Po-

(1) Compt. rend. 98, 626; Ann. chim. phys. [6] 3, 282. — (2) Vgl. JB. f. 1883, 197 (Johnson), 198 (Maquenne). — (3) Compt. rend. 98, 1575. — (4) Ann. Phys. [2] 21, 401. — (5) JB. f. 1856, 233.

tentiallinien erfolgte stets in der von der Theorie geforderten Weise. — Auf fernere Versuche v. Bezold's über eine analoge Brechung der elektrischen Kraftlinien an der Grenzfläche zweier Diëlektrica können wir nicht näher eingehen.

S. P. Thompson und C. Starling (1) haben, um die Natur des *Hall'schen Effectes* (3) festzustellen, die Ablenkungen untersucht, welche die Aequipotentiallinien in einem Streifen von Zinnfolie bei Anwendung eines Elektromagneten mit spitzen Polen erfuhren. Sie führen die Ablenkungen auf eine Verminderung des Leitungswiderstandes zurück.

S. Bidwell (2) stellte Versuche *zur Erklärung von Hall's Phänomen* (3) an, über deren Details wir indessen nicht berichten können.

H. Tomlinson (4) stellt in einer Notiz über *das Hall'sche Phänomen* (5) die Rotationscoëfficienten verschiedener Metalle zusammen mit Zahlen, welche Er für die relativen Aenderungen des specifischen Leitungswiderstandes durch eine temporäre Dehnung gefunden hat. Die Tabelle zeigt, daſs, ausgenommen Platin, die Metalle in beiden Reihen in derselben Ordnung auf einander folgen. *Nickel* zeigt einige Besonderheiten; die Verminderung des Widerstandes durch Zug ist bei 100° bedeutend geringer als bei 15°, und eine Temperaturerhöhung hat entsprechend eine Steigerung des Hall'schen Effectes zur Folge.

J. H. Poynting (6) legt in einer Mittheilung über die *Ausbreitung der Energie im elektromagnetischen Felde* die Grundzüge einer Theorie dar, welche im Anschluſs an die Anschauungen Faraday's und Maxwell's die Vorgänge in der Umgebung eines Elektricitätsleiters erklären soll.

V. Volterra (7) fand die *elektrochemischen Figuren* mit den Figuren gleichen Potentials identisch, wie es Guébhard (8) behauptet hatte, wenn Elektroden angewendet wurden, die auf

(1) Chem. News **49**, 147 (Ausz.). — (2) Lond. R. Soc. Proc. **36**, 341; Phil. Mag. [5] **17**, 249. — (3) JB. f. 1881, 104; f. 1883, 225. — (4) Phil. Mag. [5] **17**, 400. — (5) JB. f. 1881, 104; f. 1883, 225. — (6) Lond. R. Soc. Proc. **36**, 186. — (7) Ann. Phys. Beibl. **9**, 127. — (8) JB. f. 1882, 164.

der metallischen Fläche senkrecht stehen und unbedeckt oder bis auf ihre Enden bedeckt sind. Indessen fand die Uebereinstimmung nur in dem Falle statt, daſs die Polarisation nicht zu groſs wurde.

W. Voigt's Theorie der *elektrochemischen Figuren*, welche A. Guébhard beobachtet hat, ist auch in dem Arch. ph. nat. veröffentlicht worden (1).

W. Voigt (2) veröffentlichte ferner einige weitere polemische Bemerkungen gegen A. Guébhard's Auffassung der *elektrochemischen Farbenringe*.

C. Decharme (3) hat Seine Versuche, *Nobili'sche Ringe* und verwandte Erscheinungen durch Flüssigkeitsströme, welche sich auf einer Platte ausbreiten, darzustellen, fortgesetzt (4) und in einer letzten Untersuchung (5) auch Analogieen mit *thermischen Processen* gefunden, indem Er auf die Oberfläche eines oxydirbaren Metalles die Spitzen von einem oder mehreren Brennern richtete; es bildeten sich dann farbige Ringe durch die Oxydation.

---

### Magnetisch-chemische Untersuchungen.

Von A. Fresnel (6) sind zwei bisher unedirte Abhandlungen aufgefunden worden, welche etwa vom Jahre 1821 zu datiren sind und sich auf die Hypothesen beziehen, daſs um die *Axe eines Magnetes oder um jedes Molekül desselben geschlossene Ströme circuliren*.

W. Siemens (7) versucht in einer Abhandlung: „*Beiträge zur Theorie des Magnetismus*" alle magnetischen Erscheinungen auf die Richtkraft zurückzuführen, welche der elektrische Strom

(1) Arch. ph. nat. [3] **11**, 65, 461; vgl. JB. f. 1882, 165. — (2) Ann. Phys. [2] **21**, 710; vgl. JB. f. 1883, 225. — (3) Compt. rend. **98**, 558; Ann. chim. phys. [6] **1**, 558. — (4) JB. f. 1883, 225. — (5) Compt. rend. **99**, 416. — (6) Daselbst **99**, 97, 101. — (7) Berl. Acad. Ber. 1884, 965.

auf die im ganzen Raume verbreiteten, in den sogenannten magnetischen Körpern in gröſserer Anzahl vorhandenen Molekularselenoïde ausübt, und deren Gröſse einmal von der Stärke der magnetisirenden Kraft, dann aber auch von der in der Volumeinheit bereits vorhandenen Anzahl der Kreisströme abhängt. Das Maſs für diese Gröſse ist die „magnetische Leitungsfähigkeit". Siemens hat nun eine Reihe von Untersuchungen angestellt, um zu entscheiden, ob der Elektromagnetismus eines geraden Eisenstabes und eines offenen Hufeisens, wie es diese Anschauung verlangt, dem gesammten Widerstande des magnetischen Stromkreises umgekehrt proportional ist. Die Details dieser Untersuchungen entziehen sich unserer Berichterstattung.

D. E. Hughes (1) beschreibt in zwei Abhandlungen Experimentaluntersuchungen zur Begründung einer neuen *Theorie des Magnetismus.* Wenn wir diese recht verstehen, beruht sie auf folgenden Fundamentalsätzen : 1) Jedes Molekül eines magnetischen Körpers ist mit einer besonderen Qualität begabt, welche es zu einem für sich bestehenden Magneten mit zwei Polen macht; 2) ein magnetisches Molekül kann nicht aus seiner Lage um seine Axe gedreht werden, ohne daſs Arbeit, welche von Torsion, Spannung oder den physikalischen Kräften des Magnetismus und der Elektricität herrührt, geleistet wird; 3) der Magnetismus eines Moleküls kann wie seine Masse weder verändert noch zerstört werden; 4) wenn ein Körper, dessen Moleküle magnetisch sind, nach auſsen neutral erscheint, so müssen sich die Moleküle in einer solchen Anordnung befinden, daſs sie ihre gegenseitige Anziehung auf kürzestem Wege befriedigen und einen vollständig geschlossenen Anziehungskreis bilden; 5) auch in einem Magneten, bei welchem die Moleküle sich so ordnen, daſs ihr Magnetismus nach auſsen wirksam wird, haben wir symmetrische Anordnungen, aber der Anziehungskreis ist nicht geschlossen, so lange nicht ein Anker die beiden Pole verbindet. — Poisson's Coërcitivkraft wird ersetzt durch die

(1) Lond. R. Soc. Proc. 35, 178; 36, 405; vgl. JB. f. 1888, 225.

Starrheit und freie Beweglichkeit der Moleküle. — Unzweifelhaft neu sind die Sätze 4 und 5, welche es nicht zulassen, daſs man sich die Moleküle eines unmagnetischen Eisenstückes als Magnete vorstellt, deren Axen die verschiedensten Richtungen haben. Die mitgetheilten Experimente lassen indessen auch wohl andere Theorien des Magnetismus zu, als die von Hughes *(E.)*.

Derselbe (1) hat zum Zweck Seiner Experimentaluntersuchungen ein Instrument construirt, welches Er *magnetische Wage* nennt, dessen wesentliche Einrichtung aber ebensowenig neu ist wie die durch Versuche mit derselben gefundene *Abhängigkeit der magnetischen Capacität von der Härte* des Eisens und Stahles *(E.)*. In der magnetischen Wage wird eine an einem Seidenfaden hängende Magnetnadel mit Zeiger durch den zu untersuchenden Elektromagneten, der sich östlich oder westlich von derselben befindet, abgelenkt, die Ablenkung aber durch Drehung eines auf der anderen Seite angebrachten Stabmagneten compensirt. Diese Drehung wird abgelesen.

S. P. Thompson (2) theilte eine Notiz über die *Theorie der magnetischen Wage* mit und giebt an, wie man dieselbe zweckmäſsig construirt.

G. Quincke (3) hat im Anschluſs an die Untersuchung über die Druckkräfte, welche isolirende Flüssigkeiten im elektrischen Felde zeigen (4), ähnliche Untersuchungen für magnetische und diamagnetische *Flüssigkeiten* durchgeführt und gezeigt, wie die *magnetischen Kräfte durch den hydrostatischen Druck gemessen* werden können.

A. Leduc (5) machte darauf aufmerksam, daſs das Princip der Lippmann'schen Apparate (6) benutzt werden könne, um durch die Einwirkung eines Magnetfeldes auf ein vom galvanischen Strome durchflossenes Quecksilbermanometer die *Stärke des Magnetfeldes* in absolutem Maſse zu bestimmen.

(1) Lond. R. Soc. Proc. **36**, 167. — (2) Daselbst **36**, 319. — (3) Berl. Acad. Ber. 1884, 17; Phil. Mag. [5] **17**, 447. — (4) JB. f. 1883, 191. — (5) Compt. rend. **99**, 186. — (6) Vergl. diesen JB. S. 232.

A. Toepler (1) beschrieb ein neues Verfahren, mit Hülfe der Wage die *Horizontalintensität des Erdmagnetismus* zu bestimmen.

Duter (2) berichtete über Versuche mit einem cylindrischen *Stahlmagneten*, welcher durch Aufeinanderschichtung kreisförmiger Stahlplättchen, mit oder ohne Zwischenlagerung von Cartonscheibchen, erhalten wurde. Nach der Magnetisirung durch einen kräftigen Elektromagneten wurde die Säule auseinandergenommen; Duter erwartete, daſs dann der Magnetismus der einzelnen dünnen Platten verschwinden würde; es zeigte sich aber, daſs der magnetische Cylinder reconstruirt werden konnte; nur war sein Magnetismus schwächer geworden.

A. Riccò (3) construirte einen neuen *Elektromagneten*, indem Er auf einen Eisenkern eine lange dünne Eisenplatte unter Zwischenlegung eines Papierstreifens aufwickelte und das innere wie das äuſsere Ende der Platte mit einer Batterie verband. Der Magnetismus dieses Systems wächst annähernd proportional der Zahl der Windungen von der Peripherie zum Centrum. Wird der Magnet noch mit einer Kupferdrahtspirale umwickelt und durch diese der Strom geleitet, so nimmt umgekehrt der Magnetismus von der Peripherie gegen die Mitte ab. — Zwei solcher Magnete können durch Verbindung mittelst einer Eisenplatte zu einem kräftigen Hufeisenmagneten verbunden werden.

Hairabeth A. B. Ibraillan (4) fand, daſs die *Magnetisirungsfunction* für den verschwindenden Magnetismus eines dünnen *Eisen*ringes den gleichen Verlauf hat wie in einem dicken Ringe. Der remanente Magnetismus ist in einem dünnen Ringe 35 Proc. (J = 20) bis 200 Proc. (J = 210) des verschwindenden. Bei Stahlringen ist der remanente Magnetismus unter sonst gleichen Umständen kleiner als im Eisenring.

Die Abhandlung von C. V. Boys (5) über eine *magnetoelektrische Erscheinung* bezieht sich auf die Einwirkung, welche

(1) Ann. Phys. [2] **21**, 158. — (2) Compt. rend. **99**, 128. — (3) Ann. Phys. Beibl. **8**, 318. — (4) Daselbst **8**, 866. — (5) Phil. Mag. [5] **18**, 216.

eine zwischen den Polen eines Elektromagneten aufgehängte Kupferscheibe durch das Magnetfeld erfährt.

J. A. Ewing (1) beobachtete die Entstehung *vorübergehender elektrischer Ströme in Eisen- und Stahlleitern* durch Torsion, wenn sie magnetisirt sind, oder durch Magnetisirung, wenn sie tordirt sind. Erstere Erscheinung hatte bereits Matteucci 1857 (2) bekannt gemacht; derselbe fand aber entgegengesetzte Stromrichtungen. Die Ströme, welche in tordirten Eisen- und Stahlstäben entstehen, wenn sie magnetisirt werden, hat Matteucci nicht gefunden, weil Er, wie Ewing vermuthet, nicht die unmittelbaren, sondern spätere Wirkungen der Magnetisirung studirte. Die ausführliche Erklärung dieser Erscheinungen findet sich schon in dem älteren Werke von G. Wiedemann: Die Lehre vom Galvanismus.

A. Oberbeck (3) untersuchte in zwei Arbeiten über die *magnetisirende Wirkung der elektrischen Schwingungen* und über die Fortpflanzung magnetischer Schwingungen den magnetischen Zustand von *Eisen*massen, welche periodisch wechselnden, aber überall der Gröſse und Richtung nach gleichen Kräften ausgesetzt waren. Die Resultate der Untersuchungen sind ohne näheres Eingehen auf die theoretischen Erörterungen, welche die Versuchsmethode begründen, nicht discutirbar.

H. Meyer (4) verwahrt Sich gegen die Bemerkungen A. von Waltenhofen's (5) zu Seinen Untersuchungen über die *Magnetisirungsfunction des Stahles* (6).

J. Trowbridge und C. B. Penrose (7) haben Untersuchungen darüber angestellt, ob die *thermische Leitungsfähigkeit des Eisens unter der Einwirkung eines starken magnetischen Feldes* eine Aenderung erfahre. Bemerkenswerthe allgemeine Gesetzmäſsigkeiten haben sich nicht ergeben.

J. Trowbridge und W. N. Hill (8) schlieſsen aus Unter-

(1) Lond. R. Soc. Proc. **36**, 117. — (2) JB. f. 1857 (Ph. J.), 178. — (3) Ann. Phys. [2] **21**, 672; **22**, 73. — (4) Daselbst [2] **22**, 286. — (5) JB. f. 1883, 228. — (6) Daselbst 1883, 227. — (7) Ann. Phys. Beibl. **9**, 143. — (8) Daselbst **9**, 144.

suchungen über *die bei Umkehrung der Magnetisirung in Eisen und Stahl erzeugte Wärme*, daſs dieselbe nicht von Molekularwirkungen, Umlagerungen der magnetischen Moleküle herrührt, sondern lediglich Inductionsströmen zuzuschreiben ist.

S. Wleügel und S. Henrichsen (1) haben Untersuchungen über den *Magnetismus organischer Verbindungen* angestellt. Die zu untersuchenden Flüssigkeiten wurden in ein längliches Glasgefäſs gefüllt und zwischen den Halbankern eines Elektromagneten bifilar aufgehängt. Die Ablenkungen, welche mit derjenigen des Wassers (= — 100) verglichen wurden, gaben das Maſs für den Magnetismus. In folgender Tabelle bedeutet das negative Vorzeichen Diamagnetismus, $\mu$ den Molekularmagnetismus, q das Molekulargewicht.

| Substanz | m | $\mu$ | q | Substanz | m | $\mu$ | q |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Methylalkohol | — 94,40 | — 3021 | 32 | Propylalkohol | — 107,51 | — 6451 | 60 |
| Methyljodid | 58,01 | 8238 | 142 | Isopropylalkoh. | 107,51 | 6451 | 60 |
| Methylsulfid | 102,34 | 6354 | 62 | Propyljodid | 66,65 | 11331 | 170 |
| Methylacetat | 80,90 | 5987 | 74 | Propylbromid | 74,48 | 9161 | 123 |
| Aethylalkohol | 101,09 | 4759 | 46 | Propylchlorid | 100,08 | 7857 | 78,5 |
| Aethyljodid | 61,96 | 9665 | 156 | Propylsulfid | 107,84 | 12724 | 118 |
| Aethylbromid | 68,90 | 7511 | 109 | Isobutylalkohol | 109,80 | 8125 | 74 |
| Aethylsulfid | 105,48 | 9493 | 90 | Isobutylacetat | 96,07 | 11167 | 116 |
| | | | | Wasser | 100 | 1800 | 18 |

Hiernach kommt jedem $CH_2$ der specifische Magnetismus — 1640 zu; OH, J, Br und S zeigen denselben specifischen Magnetismus, nämlich — 44,3, während er für Cl = ungefähr — 61, für das Radical der Essigsäure — 63 ist. Die isomeren Alkoholradicale zeigen gleichen Magnetismus.

---

### Optisch-chemische Untersuchungen.

Als *praktische Einheit für die Intensität des Lichts* bestimmte die internationale Conferenz zur Bestimmung der elek-

(1) Ann. Phys. [2] 22, 121.

trischen Einheiten die Lichtmenge, welche in normaler Richtung von einem Quadratcentimeter der Oberfläche von geschmolzenem *Platin* bei der Erstarrungstemperatur ausgegeben wird (1).

Werner Siemens (2) empfahl eine *Einrichtung zur Darstellung dieser Lichteinheit*. In einem Metallkasten ist ein Platinblech vor einem Loch von 0,1 qcm Querschnitt eingeschlossen. Dasselbe wird durch einen elektrischen Strom geschmolzen und im Augenblick des Schmelzens tritt daher 0,1 der Lichteinheit aus dem Loche.

J. Violle (3) fand die *Lichtstärke einer Carcel'schen Lampe* $= \frac{1}{2{,}08}$, wenn als Lichteinheit die Strahlung, welche von 1 qcm schmelzendem Platin ausgeht, genommen wird.

F. von Hefner-Alteneck (4) empfahl als *Lichteinheit* zu praktischen Zwecken die Leuchtkraft einer frei brennenden Flamme, welche aus dem Querschnitt eines massiven, mit *Amylacetat* gesättigten Dochtes aufsteigt, der ein kreisrundes Dochtröhrchen aus Neusilber von 8 mm innerem, 8,2 mm äufserem Durchmesser und 25 mm frei stehender Länge vollkommen ausfüllt, bei einer Flammenhöhe von 40 mm von dem Rande des Dochtröhrchens bis zur Flammenspitze und wenigstens 10 Minuten nach dem Anzünden gemessen. Er beschrieb ferner eine *Lampe*, welche dieser Vorschrift entspricht.

W. H. Preece (5) schlug eine neue *Methode zur Messung der Lichtstärke* und eine neue praktische *Lichteinheit* vor. Er hat gefunden, dafs die Intensität einer Swan-Lampe proportional mit der sechsten Potenz der Stromstärke wächst; wenn man demnach ihr Licht einmal mit einer Normalkerze vergleicht und gleichzeitig die Stromstärke bestimmt, kann man sie als Normallampe benutzten. Die vorgeschlagene photometrische Methode ist eine Modification der Bunsen'schen. Der Fett-

(1) Ann. Phys. [2] **22**, 616. — (2) Daselbst [2] **22**, 304; Berl. Acad. Ber. 1884, 601. — (3) Compt. rend. **98**, 1032; Ann. chim. phys. [6] **3**, 373. (4) Ann. Phys. Beibl. **8**, 504. — (5) Lond. R. Soc. Proc. **36**, 270.

fleck soll auf der einen Seite von der Swan-Lampe, auf der anderen von einem weifsen Papierschirm, welcher von dem zu untersuchenden Licht bestrahlt wird, beleuchtet werden.

Chevreul (1) erinnert in einer Note über die Gesichtswahrnehmung in Beziehung zum *Contrast der Farben* an Seine schon im Jahre 1826 formulirte Farbentheorie, nach welcher zwei sich superponirende Farben für die Wahrnehmung dasjenige verlieren, was sie vorher gemeinsam zu haben schienen, und welche der Young'schen Theorie dreier Grundfarben widerspricht.

S. Santini (2) hat verschiedene *Färbungen der Wasserstoffflamme* beobachtet, wenn dieselbe beispielsweise aus einem Platinröhrchen brannte und diese in eine weitere offene Glasröhre eingeschoben wurde.

C. Christiansen (3) schliefst aus der Thatsache, dafs alle durchsichtigen Körper in fein vertheiltem Zustande weifse Pulver, alle gefärbten und undurchsichtigen Körper aber mehr oder minder dunkle Pulver darstellen, umgekehrt, dafs alle weifsen Körper durchsichtig sind und untersuchte Er die *optischen Eigenschaften von fein vertheilten Körpern*, um zu einer experimentellen Bestätigung dieses Schlusses zu gelangen. Pulver von *Spiegelglas*, dessen Brechungsindex kleiner ist als der des Schwefelkohlenstoffs, aber gröfser als derjenige von Benzol, zeigt sich in beiden Flüssigkeiten deutlich weifs. Sobald man aber die Flüssigkeiten in dem Verhältnisse mischt, dafs der Brechungsexponent des Glases dem der Mischung gleich ist, erscheint das Pulver blasser und zuletzt fast ganz unbemerkbar. Dann aber zeigt sich die ganze Masse schön gefärbt und die Farbe ändert sich, wenn man etwas Benzol oder Schwefelkohlenstoff zusetzt, und zwar im letzteren Falle entgegengesetzt wie im ersteren. Diese Beobachtung erklärt sich daraus, dafs die Strahlen, deren Brechungsverhältnifs in dem Glase und der Flüssigkeit gleich ist, ungehindert durch die Mischung gehen, während die anderen

(1) Compt. rend. **99**, 1309. — (2) Gazz. chim. ital. **14**, 142, 274. — (3) Ann. Phys. [2] **23**, 298.

Strahlen theils gebrochen, theils zurückgeworfen werden. Eine Menge anderer weißer Pulver verhielten sich ebenso wie Glas; nur doppeltbrechende Substanzen zeigten complicirtere Erscheinungen. Ferner wurde Pulver untersucht, welches sich in einem prismatischen Gefäß zu Boden gesetzt hatte. War das Pulver sehr fein, wie man es nur durch Schlemmen erhalten kann, so ging das Licht durch eine Schicht von mehreren Millimetern Dicke wie durch einen optisch-homogenen Körper. Bei Anwendung von gröberen Pulvern und einer Schichtendicke von 1 bis 2 cm war das durchgegangene Licht fast homogen, so daß man mit einem geeigneten Präparat monochromatisches Licht herstellen könnte. Am Schlusse der Abhandlung giebt Christiansen eine Formel an, mittelst welcher der Brechungsindex des Pulvers aus den beobachteten Brechungsindices verschiedener Mischungen berechnet werden kann.

M. Decaux (1) stellte vergleichende Untersuchungen über die *Empfindlichkeit von Farbstoffen* gegenüber dem Tageslicht und der elektrischen Beleuchtung an. *Wolle*, die mit Preußischblau, Cochenille, Krapp, Wau oder Gelbholz gefärbt war, wurde stärker durch das Licht verändert, als mit Nichelson's Blau, Magenta, Jaune d'or oder Pikrinsäure gefärbte Proben. Von den Kohlentheerfarbstoffen zeichnen sich vier durch Beständigkeit aus, nämlich ein Ponceau, das *Naphtolcarmin* genannt wird, *Orange* Nr. 2, *Chrysoïn* und künstliches *Alizarin*. Die Aquarell- und Oelfarben werden als beständige, ziemlich beständige und empfindliche unterschieden. Mit Wasser angewandt gehören die meisten der prachtvoll rothen Farben zu den empfindlichen, wie die *Carmin-* und *Krapplacke* und Scharlachfarben. Als Oelfarben sind die Krapplacke ziemlich beständig.

Die Abhandlung von H. Merczyng (2) über *Fresnel's Wellenlängenmessung* berichtigt die landläufige Meinung, Letztere habe mittelst der Interferenzspiegel Wellenlängen gemessen.

(1) Chem. News **49**, 51 (Ausz.). — (2) Ann. Phys. [2] **22**, 129.

L. Bleekrode (1) hat die *Brechungsindices einer Anzahl verflüssigter Gase* experimentell bestimmt und in der Discussion Seiner Versuchsresultate wichtige Aufschlüsse über den Zusammenhang zwischen den optischen Eigenschaften der flüssigen und gasförmigen Körper gegeben. Da wir über die complicirten Versuchsanordnungen und die Methode der Untersuchung nicht kurz berichten können, müssen wir uns auf die Mittheilung einer Tabelle beschränken, welche die Brechungsindices und Refractionsconstanten einer Anzahl Verbindungen im flüssigen Zustande vergleicht mit denjenigen der gasförmigen Körper, wie sie früheren Beobachtungen entnommen sind. Diese Tabelle zeigt, dafs der Brechungsindex und die Dichte eines Körpers, der aus dem gasförmigen in den flüssigen Aggregatzustand übergeführt wird, sich so ändern, dafs die Refractionsconstante wenigstens nahezu denselben Werth behält. Diese Gesetzmäfsigkeit tritt besser zu Tage, wenn man nach Lorenz $C = (n^2 - 1)/(n^2 + 2)\,d$, als wenn man nach der empirischen Formel $C = (n - 1)/d$ setzt. Die Brechungsindices beziehen sich meist auf Natriumlicht, derjenige von Kohlensäure auf Tageslicht.

| Substanzen | flüssig | | Temperatur | gasförmig | | $\frac{n-1}{d}$ | | Diff. | $\frac{n^2-1}{n^2+2} \times \frac{1}{d}$ | | Diff. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Dichte | Index | | Dichte | Index | flüssig | gasf. | | flüssig | gasf. | |
| $SO_2$ | 1,359 | 1,351 | 15° | 2,234 | 1,000686 | 0,252 | 0,236 | 16 | 0,158 | 0,157 | 4 |
| $C_2N_2$ | 0,866 | 1,327 | 18 | 1,806 | 1,000822 | 0,378 | 0,350 | 28 | 0,234 | 0,233 | 1 |
| CNH | 0,697 | 1,264 | 19 | 0,944 | 1,000451 | 0,379 | 0,368 | 11 | 0,238 | 0,246 | 8 |
| $N_2O$ | 0,870 | 1,204 | 15 | 1,520 | 1,000508 | 0,235 | 0,255 | 20 | 0,150 | 0,170 | 20 |
| $CO_2$ | 0,863 | 1,196 | 15 | 1,529 | 1,000440 | 0,227 | 0,221 | 6 | 0,145 | 0,147 | 2 |
| HCl | 0,854 | 1,257 | 10,5 | 1,247 | 1,000449 | 0,300 | 0,277 | 23 | 0,190 | 0,185 | 5 |
| Cl | 1,33 | 1,367 | 14 | 2,47 | 1,000772 | 0,270 | 0,240 | 30 | 0,169 | 0,160 | 9 |
| $H_3N$ | 0,616 | 1,325 | 16,5 | 0,586 | 1,000373 | 0,528 | 0,490 | 38 | 0,327 | 0,327 | 0 |
| $C_2H_4$ | 0,361 | 1,180 | 6 | 0,978 | 1,000669 | 0,498 | 0,526 | 28 | 0,321 | 0,350 | 29 |
| $PH_3$ | 0,622 | 1,323 | 18 | 1,214 | 1,000789 | 0,519 | 0,500 | 19 | 0,322 | 0,333 | 11 |
| $H_2S$ | 0,91 | 1,390 | 18,5 | 1,191 | 1,000639 | 0,429 | 0,413 | 16 | 0,262 | 0,275 | 13 |

(1) Lond. R. Soc. Proc. 37, 339.

J. Dechant (1) gab ein Verfahren an, den *Brechungsindex condensirter Gase*, welche in Glasröhren mit kreisförmigem Querschnitt eingeschlossen sind, aus der Brechung einer Lichtlinie, die parallel zur Axe der Röhre einfällt, zu berechnen. Die Berechnung ist ziemlich umständlich; das Verfahren dürfte sich indessen für solche Fälle empfehlen, wo das condensirte Gas sich nicht in zusammengekittete planparallele Gefäſse einschlieſsen läſst. Dechant wendete das Verfahren auf mehrere Gase an und fand für flüssige *schweflige Säure* n = 1,340 für Natriumlicht bei 20°, für flüssiges *Cyan* 1,318, für *Schwefelwasserstoff* 1,374, für *Chlor* 1,385.

Ch. Soret (2) hat nach einer früher von Ihm beschriebenen Methode (3) die *Brechungsindices krystallisirter Alaune* der verschiedensten Zusammensetzung bestimmt, um Aufschlüsse über die Beziehungen zwischen den optischen Eigenschaften und der chemischen Constitution dieser isomorphen Körper zu erhalten. Die Details der gewonnenen Resultate lassen sich nicht gut im Auszuge wiedergeben.

G. Wyrouboff (4) erhielt bei der *Bestimmung der Brechungsexponenten von ammoniakalischem Seignettesalz* folgende Daten bei 20° :

| Indices | n rothes Glas | n Lithium | n Natrium | n grünes Glas |
|---|---|---|---|---|
| α | 1,4966 | 1,4956 | 1,4990 | 1,5016 |
| β | 1,4955 | 1,4942 | 1,4980 | 1,5007 |
| γ | 1,4925 | 1,4909 | 1,4950 | 1,4974 |

| Substanz | 2 V | 2 E berechnet | 2 E beobachtet |
|---|---|---|---|
| Rothes Glas . . | 62°32′ | 101°50′ | 102°30′ |
| Lithium . . . . | 65°22′ | 107°34′ | 106°40′ |
| Natrium . . . . | 50°52′ | 96°44′ | 96°30′ |
| Grünes Glas . . | 55° | 87°44′ | 86°30′ |

(1) Monatsh. Chem. 5, 615. — (2) Compt. rend. 99, 867; Arch. ph. nat. [3] 12, 553. — (3) JB. f. 1882, 198. — (4) Ann. Phys. Beibl. 9, 512.

H. Dufet (1) hat Untersuchungen über die *Aenderungen der Brechungsindices des Quarzes* unter dem Einflufs der Temperatur angestellt und auf Grund derselben für den aufserordentlichen und den ordentlichen Strahl folgende Gleichungen gefunden:

$$- \frac{dE}{dt} = 720 . 10^{-8} + 1166 . 10^{-11} t.$$

$$- \frac{dO}{dt} = 622 . 10^{-8} + 848 . 10^{-11} t.$$

Derselbe (2) hält in einer Bemerkung über *die optischen Eigenschaften isomorpher Mischungen* das von Ihm 1878 (3) aufgestellte Gesetz: „Die Differenzen zwischen den Brechungsindices einer Mischung von zwei isomorphen Salzen und denjenigen der beiden Bestandtheile stehen im umgekehrten Verhältnifs der Aequivalentzahlen der letzteren“ — gegenüber den Einwendungen A. Fock's (4) aufrecht, indem Er Sich auf die neuesten Beobachtungen von Soret (5) stützt.

E. Mallard (6) stellte in einer Abhandlung über die *optischen Eigenschaften isomorpher Mischungen* neue Formeln auf, welche die optischen Eigenschaften einer isomorphen Mischung aus denjenigen ihrer Componenten zu berechnen gestatten sollen. Dieselben gründen sich auf die Annahme, dafs die durch die Lichtschwingung erregte elastische Kraft die Resultante der elastischen Kräfte sei, welche sie in jedem der die Mischung bildenden Krystalle wecke, während die älteren Formeln Dufet's (7) von der Hypothese ausgehen, dafs die Zeit, in welcher ein Lichtstrahl eine bestimmte Strecke der Mischung durchläuft, gleich der Summe der Zeiten sei, welche er zur Durchlaufung der Strecken in den einzelnen Salzen, die er auf seinem Wege findet, gebrauchen würde. Mallard wendet Seine sowohl als Dufet's Formeln auf die von Wyrouboff (8) angestellten Messungen der optischen Axenwinkel isomorpher Mischungen

(1) Compt. rend. **98**, 1265. — (2) Daselbst **99**, 990 (Corresp.). — (3) JB. f. 1878, 163 f. — (4) Daselbst 1880, 185. — (5) Dieser JB. S. 285. — (6) Zeitschr. Kryst. **9**, 311 (Ausz.). — (7) JB. f. 1878, 163 f. — (8) Daselbst 1879, 147 f.

an und findet, dafs beide Anschauungsweisen die Beobachtungen gleich gut erklären. Diese Uebereinstimmung zeige, dafs in der That die optischen Eigenschaften der isomorphen Mischungen durch einfache Summation der Einzelwirkungen der sich mischenden Körper zu Stande kommen.

J. Kanonnikow (1) leitete aus zahlreichen Bestimmungen der Brechungsverhältnisse die *Refractionsäquivalente* der zu den beiden ersten Gruppen des periodischen Systems gehörenden Elemente ab. Alle in den Kreis der Untersuchung gezogenen Verbindungen waren Salze sauerstoffhaltiger Säuren und als Ausgangspunkt der Berechnung dienten die Salze organischer Säuren, deren Refractionsäquivalente bekannt waren. Die Resultate der Untersuchung, berechnet für den Strahl von unendlicher Wellenlänge, giebt folgende Zusammenstellung der Refractionsgröfsen :

| I. | | II. | |
|---|---|---|---|
| Li | 2,97 | Mg | 6,51 |
| Na | 4,03 | Ca | 9,11 |
| K | 7,51 | Zn | 9,38 |
| Cu | 11,25 | Si | 11,28 |
| Rb | 11,60 | Cd | 12,64 |
| Ag | 12,62 | Ba | 15,40 |
| Cs | 18,84 | Hg | 18,09. |

Die Refractionsäquivalente der Elemente werden desto gröfser, je gröfser das Atomgewicht innerhalb seiner Gruppe ist. Für die Gruppen $SO_4$ und $NO_3$ finden sich die Zahlen $R_A = 16,80$ und 13,75, woraus Kanonnikow den Schlufs zieht, dafs der *Salpetersäure* die Structur $HO-N=O_2$, der *Schwefelsäure* die Structur $(HO)_2=S\equiv O_2$ zuzuschreiben, der *Stickstoff* als dreiwerthig, *Schwefel* als sechswerthig aufzufassen sei.

A. Albitzky (2) bestimmte die *Brechungsindices und die Molekularrefraction für den Kohlenwasserstoff* $C_{12}H_{20}$ (3), welcher sich aus Allyldimethylcarbinol bildet, um nach der Regel von Brühl (4) zu prüfen, ob drei Doppelbindungen der Kohlen-

(1) Ber. (Ausz.) 1884, 157; Bull. soc. chim. [2] 41, 549 (Corresp.); Ann. Phys. Beibl. 8, 493. — (2) J. pr. Chem. [2] 30, 213. — (3) JB. f. 1883, 526. — (4) JB. f. 1879, 154; f. 1880, 180.

stoffatome anzunehmen sind. Die Resultate der Messungen und Berechnungen lassen diese Vermuthung als berechtigt erscheinen.

R. Nasini (1) erhebt in einer Abhandlung über die Frage der *Doppelbindungen zwischen Kohlenstoff und Kohlenstoff*, betrachtet vom Gesichtspunkte der chemischen Optik, verschiedene Einwände gegen die von Kanonnikow (2) vertretene Theorie der Doppelbindungen und bestreitet, daſs aus der für Lösungen ermittelten Theorie der Doppelbindungen diejenige der festen Körper berechnet werden könne. Aus vielen Beobachtungen, welche sich an frühere Untersuchungen anschlieſsen (2), weist Nasini nach, daſs der Quotient (A — 1)/d nach dieser Berechnung bis zur Differenz 0,02 fehlerhaft wird, während die aus Beobachtungsfehlern herrührende Differenz höchstens 0,0035 beträgt. Läſst man aber so groſse Fehler in dem Refractionsvermögen zu, so kann die Molecularrefraction nicht mehr zur Untersuchung der chemischen Constitution verwendet werden. In der folgenden Tabelle sind die Bestimmungen der Molekularrefractionen für die rothe Wasserstofflinie $\alpha$ und A, welche von Bernheimer und Nasini direct an den Substanzen gemacht worden sind, mit denjenigen von Kanonnikow, die aus Lösungen abgeleitet sind, zusammengestellt.

| | Kanonnikoff | | Bernheimer und Nasini | | Differenz | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\alpha$ | A | $\alpha$ | A | $\alpha$ | A |
| Zimmtalkohol | 72,5 | 69,48 | 73,83 | 69,65 | 1,33 | 0,22 |
| Naphtalin | 78,02 | 74,44 | 76,44 | 71,78 | 1,58 | 2,66 |
| Bromnaphtalin | 90,06 | 84,64 | 90,54 | 84,93 | 0,48 | 0,29 |
| $\alpha$-Naphtol | 81,90 | 76,76 | 80,45 | 75,25 | 1,45 | 1,51 |

Derselbe kommt zu dem Schlusse, daſs die Brühl'sche Regel (3) über die doppelten Bindungen bei den Naphtalinderivaten, beim Anethol, Zimmtalkohol u. s. w. nicht mit der Erfahrung in Einklang zu bringen ist.

(1) Gazz. chim. ital. 14, 150. — (2) JB. f. 1883, 238. — (3) JB. f. 1879, 154; f. 1880, 180.

J. H. Gladstone (1) hat durch zahlreiche Bestimmungen der *Refractionsäquivalente organischer Verbindungen* die von Landolt (2) und Brühl (3) aufgestellten Gesetzmäfsigkeiten für den Kohlenstoff der Grenzverbindungen, die Halogene, sowie auch für Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bestätigt gefunden. Dagegen ergab sich das Refractionsäquivalent des Kohlenstoffs der complicirteren Verbindungen mit Doppelbindungen und den Benzolderivaten, wie auch schon Bernheimer und Nasini gefunden haben (4), bedeutend gröfser als in den normalen Verbindungen. Für letztere war es nahezu 6, in *Stilben* und *Pyren* jedoch stieg es bis zu 7. Gladstone glaubt, dafs diese Unterschiede vollständig verschwinden würden, wenn man die Einflüsse der Dispersion vollständig beseitigen könnte.

Die Abhandlung von G. Quincke (5) über die Aenderung des *Brechungsexponenten* von *Flüssigkeiten* durch hydrostatischen Druck ist auch in ein ausländisches Journal (6) übergegangen.

Ueber die Notiz von W. de W. Abney (7), die Wellenlängen der Linien A, a u. s. w. betreffend, haben wir bereits berichtet (8).

A. Cornu (9) projicirt das Sonnenbild durch eine oscillirende Linse auf den Collimatorspalt eines Spectroskopes, um die von der Erdatmosphäre herrührenden Linien zu trennen von den dem Sonnenlicht eigenthümlichen *Spectrallinien*. Die mitgetheilten Untersuchungen beziehen sich auf die Gruppe, welche Angström durch $\alpha$ bezeichnet hat.

S. P. Langley (10) bestimmte mit Hülfe eines Rowland'schen Convacgitters von bedeutender Gröfse und Seines Bolometers (9) *Wellenlängen und Brechungsverhältnisse im unsichtbaren Theile des Spectrums.* Auf den interessantesten Theil

(1) JB. f. 1882, 170. — (2) JB. f. 1879, 154; f. 1880, 180; f. 1881, 114. — (3) Chem. Soc. J. **45**, 441. — (4) JB. f. 1882, 238. — (5) Daselbst 1883 —, 234. (6) Phil. Mag. [5] **17**, 65. — (7) Lond. R. Soc. Proc. **36**, 137. — (8) JB. f. 1883, 242. — (9) Compt. rend. **98**, 169. — (10) Ann. Phys. [2] **22**, 598; Phil. Mag. [5] **17**, 194; Sill. Am. J. [3] **27**, 169; Ann. chim. phys. [6] **2**, 145. — (11) JB. f. 1882, 177; f. 1883, 242.

der Abhandlung, welcher die instrumentellen Einrichtungen und die Theorie der Untersuchung behandelt, können wir nicht eingehen. Die folgende Tabelle enthält die beobachteten Brechungsexponenten und die zugehörigen Wellenlängen im sichtbaren Spectrum eines Flintglasprismas von Hilgers in London.

| Linie | λ | d | n |
|---|---|---|---|
| A | 0,76009 μ | 46°49'05" | 1,5714 |
| C | 0,65618 | 47 15 15 | 1,5757 |
| $D_1$ | 0,58890 | 47 41 15 | 1,5798 |
| $b_4$ | 0 51667 | 48 21 05 | 1,5862 |
| F | 0,48606 | 48 44 15 | 1,5899 |
| $H_1$ | 0,39679 | 50 34 05 | 1,6070 |
| O | 0,34400 | 53 43 00 | 1,6266 |

Im infrarothen Theile des Spectrums erstrecken sich die Untersuchungen Langley's bedeutend weiter, als diejenigen früherer Beobachter, nämlich bis zur Wellenlänge 2,04 und darüber hinaus. Für die Linien und kalten Banden im ultrarothen Spectrum finden sich folgende Werthe der Wellenlängen : 0,815 (Z von Abney (1), α von Draper (2)); 0,85 (0,8540 Abney); 0,89 unansehnlich (möglicherweise Draper's β); 0,94 sehr dick, wahrscheinlich tellurischen Ursprungs; 1,26 unansehnlich; 1,35 bis 1,37, sehr hervorragende Bande, fast absolut kalt und schwarz, wahrscheinlich tellurischen Ursprungs, bildet die Grenze früherer Untersuchungen; 1,55 und 1,59, unansehnliche Linien; 1,81 bis 1,87 grofse kalte Bande, wahrscheinlich tellurischen Ursprungs; 1,98 bis 2,04, schwache aber bestimmte Linien. Das beobachtbare Sonnenspectrum dehnt sich wohl bis zu einer Wellenlänge von 2,70 aus. — Langley construirte aus den Beobachtungsresultaten eine Curve mit den Wellenlängen als Abscissen und den Brechungsindices als Ordinaten und verglich dieselbe mit den entsprechenden Curven, welche sich mit Hülfe der Dispersionsformeln von Cauchy, Briot und Redtenbacher berechnen lassen. Er fand, dafs keine

(1) JB. f. 1880, 219. — (2) Daselbst 1881, 117.

dieser Formeln zur Darstellung der Beobachtungen im Ultraroth geeignet ist.

H. Becquerel (1) vervollständigte auf Grund wiederholter Messungen nach der von Ihm in einer früheren Untersuchung beschriebenen Methode (2) Seine damals gemachten Angaben über die Banden im *ultrarothen Theil des Sonnenspectrums* und veröffentlichte neue Bestimmungen von Wellenlängen der Banden und Linien im *ultrarothen Spectrum glühender Metalldämpfe.* Die Wellenlängen der folgenden Zusammenstellung sind in Millionteln eines Millimeters ausgedrückt :

*Kalium* : $\lambda$ = 770, 1098, 1162, 1233 (sehr helle Linien);
*Natrium* : $\lambda$ = 819 (dem bloßen Auge sichtbar), 1142;
*Strontium* : $\lambda$ = 870, 961, 1003, 1034, 1098 (schwächere Linien und Banden);
*Calcium* : $\lambda$ = 858 bis 876, 883 bis 888 (breite Banden, wahrscheinlich Gruppen von Linien);
*Magnesium* : $\lambda$ = 899 (sehr intensiv, vielleicht vielfach), 1047 ? (sehr schwach), 1200, 1212 (diese Gruppe bietet denselben Anblick wie die Gruppe b);
*Aluminium* : $\lambda$ = 1128, 1361,5 (breite und intensive, vielleicht vielfache Linien);
*Zink* : $\lambda$ = 1125, 1306;
*Cadmium* : $\lambda$ = 1050;
*Blei* : $\lambda$ = 1059,8, 1087, 1133 (sehr intensive Linien), 1221, 1229 (schwächere Linien; die Wellenlänge ist nur angenähert);
*Thallium* : $\lambda$ = 1150 (Wellenlänge angenähert);
*Wismuth* : $\lambda$ = 837, 973 (angenähert);
*Silber* : $\lambda$ = 771, 825 (beide mit bloßem Auge wahrnehmbar);
*Zinn* : $\lambda$ = 1083, 1199.

*Nickel* gab mehrere sehr schwache Banden oder Gruppen; *Eisen* dagegen zeigte gar keine wahrnehmbaren Banden. — Einer zweiten Mittheilung Becquerel's (3) entnehmen wir die Bestimmungen im *ultrarothen Sonnenspectrum,* durch welche Seine früheren (2) Angaben corrigirt werden :

($\lambda$) 760,4 (A), 771, 783, 791 bis 796, 804, 819 (Na), 830, 844, 858 bis 862 (einer Calciumgruppe correspondirend), 876, 898 bis 900 (Mg), 917 bis 920 (Bande oder Gruppe von Linien), 934 bis 945, 950 bis 965, 968 (diese 3 sehr

(1) Compt. rend. **99**, 374. — (2) JB. f. 1883, 241. — (3) Compt. rend. **99**, 417.

benachbarten Banden durch A' bezeichnet), 992, 1025, 1069 bis 1075, 1115 bis 1119 und 1132 bis 1142 (A'', Gruppe von 2 Banden, die mit $\varphi_1$ und $\varphi_2$ von Abney (1) identisch zu sein scheinen), 1142 (Na), 1200 (Mg), 1254, 1351 bis 1400 (A''', wahrscheinlich identisch mit $\psi$ von Abney), 1440 (schwache Bande), 1510 bis 1560 (Gruppe von Banden), 1800 bis 1880 ($A^{IV}$, Wellenlängen angenähert; diese Bande wird von Langley (2) durch $\Omega$ bezeichnet).

E. Demarçay (3) erörterte die Vortheile, welche die Anwendung einer Inductionsspirale mit kurzen dickeren Drähten statt der bei Ruhmkorff'schen Apparaten gebräuchlichen Spiralen bei spectroskopischen Untersuchungen, besonders beim Studium der *Metallspectra*, unter Umständen gewähren kann.

G. D. Liveing und J. Dewar (4) haben *spectroskopische Studien an explodirenden Gasen* angestellt. Sie beobachteten zuerst, dafs die charakteristischen Calciumlinien sowohl wie die Natriumlinien besonders hell aufleuchteten, als *Knallgas* in einer Eudiometerröhre explodirte, und vermutheten, dafs diese Erscheinung in dem Losreifsen von Theilchen der Röhrenwand ihren Grund habe. Deshalb liefsen Sie die Explosion in einer 3 m langen *Eisen*röhre, welche durch eine Quarzplatte verschlossen war, vor sich gehen und brachten in diese Röhre gepulverte Substanzen. Diefs hatte in der That das Auftreten einer Reihe von Eisenlinien zur Folge und die gepulverten Metallsalze brachten entsprechende Linien in dem Explosionsspectrum hervor. Die weiteren Details entbehren des allgemeineren Interesses; nur erscheint es auffallend, dafs die Metalle *Zink*, *Cadmium* und *Quecksilber* keine Linien zeigten.

J. Parry (5) theilte einige Beobachtungen über die *Spectra der Dämpfe*, welche von in der Flamme erhitztem und schmelzendem *Eisen und Stahl* entwickelt werden, mit. Er fand in den Spectren dieser Dämpfe, wenn die Hitze zur *Dissociation* hinreichte, die Linien verschiedener Metalle, wie Kupfer, Magnesium, Calcium u. s. w.

(1) JB. f. 1880, 219. — (2) Daselbst 1883, 242. — (3) Compt. rend. **99**, 1022. — (4) Lond. R. Soc. Proc. **36**, 471; Chem. News **49**, 227; Phil. Mag. [5] **18**, 161. — (5) Chem. News **49**, 241; **50**, 303.

Die Abhandlung von W. Crookes über die Spectroskopie der strahlenden Materie (*Phosphorescenzspectra* betreffend), welche wir im vorigen JB. (1) besprochen haben, wurde von mehreren Zeitschriften abgedruckt (2).

Ueber B. Hasselberg's (3) erste Untersuchungen des *zweiten Wasserstoffspectrums* haben wir im letzten Jahre berichtet (4). Die neuerdings mit verfeinerten Apparaten angestellten Beobachtungen vervollständigen lediglich die früheren.

K. Wesendonck (5) beobachtete bei der Untersuchung von Vacuumröhren mit *Fluorsilicium und Siliciumwasserstoff*, daſs der bei weitem gröſste Theil des Spectrums dasjenige des Kohlenoxyds war, obwohl bei der Darstellung der Siliciumverbindungen eine Verunreinigung mit kohlehaltigen Gasen wenn auch nicht vollständig, so doch möglichst vermieden war. Die Erscheinungen wurden ausführlich beschrieben, gestatten indessen keinen zuverlässigen Schluſs auf den Ursprung des Kohlenoxydspectrums.

G. Krüſs (6) hat, um den *Einfluſs der Temperatur auf spectralanalytische Beobachtungen* zu zeigen, die relativen Lagen einiger Hauptlinien des Sonnenspectrums mit verschiedenen Prismen bei variirter Temperatur angestellt und gefunden, daſs alle Absorptions- und Emissionserscheinungen bei Anwendung von Glasprismen durch Temperaturerhöhung nach dem violetten Ende des Spectrums hin verschoben werden. Bei Quarzprismen findet Verschiebung in entgegengesetzter Richtung statt.

Ch. Fievez (7) machte Mittheilungen über *Veränderungen in der Brechbarkeit der H- und Mg-Linien*. Thollon beobachtete Veränderungen der Linien C in dem Sonnenspectrum und Liveing und Dewar (8) berichteten über ähnliche Erscheinungen an den *Wasserstoff*linien, wenn sie kleine Wassertropfen in den

(1) JB. f. 1883, 248. — (2) Chem. News **49**, 159, 169, 181, 194, 205; Ann. chim. phys. [6] **3**, 145. — (3) Phil. Mag. [5] **17**, 329. — (4) JB. f. 1883, 248. — (5) Ann. Phys. [2] **21**, 427. — (6) Ber. 1884, 2732. — (7) Belg. Acad. Bull. [3] **7**, 245. — (8) JB. f. 1883, 248.

elektrischen Flammenbogen spritzten. Fievez fand dieselben Vorgänge aufser an den Linien C auch an den Linien $b_1$, $b_2$ und $b_3$ des *Magnesiums*, als Er zwischen Magnesiumelektroden von 1 bis 2 mm Abstand in Wasserstoff bei 2000 mm Quecksilberdruck Funken überspringen liefs, die von einem grofsen Ruhmkorff geliefert wurden. Die Linien wurden wellenförmig, dehnten sich aus und erhielten Ausbiegungen nach rechts und links.

Ch. Fievez (1) versuchte, den experimentellen Nachweis zu führen, dafs die *Verbreiterung und Umkehrung der Spectrallinien* (2) nicht eine Folge von Druckänderungen sei, sondern durch Aenderung der Temperatur bedingt werde. Zu diesem Nachweise benutzt Fievez den Umstand, dafs jede Aenderung des Widerstandes in einem gasförmigen Mittel eine Aenderung der Temperatur zur Folge hat, wenn man mittelst des elektrischen Funkens einen Stoff verdampft oder ein Gas glühend macht. Er liefs die Entladung in einer Geifsler'schen Röhre bei demselben Drucke und in verschiedener Intensität vor sich gehen und fand, dafs stets eine Temperaturerhöhung und eine Verstärkung der Intensität eine Verbreiterung der Spectrallinien hervorbrachte. Je niedriger der Druck war, desto stärkere Condensatoren mufsten angewandt werden, um eine Verbreiterung zu erhalten. In einer *Wasserstoff*röhre mit Magnesiumelektroden von 1—2 mm Abstand erschien bei 760 mm Druck die Linie C sehr glänzend, F dagegen nebelhaft und stark verbreitert; eine Verstärkung des Condensators hatte die Umkehrung der Linie F zur Folge. Bei 1500 mm Druck verbreiterte sich bei Vergröfserung des Condensators die Linie F und auch die helle C-Linie, innerhalb welcher eine feine schwarze Linie erschien. — Dieselben Resultate erhielt Fievez bei Versuchen mit einem Wasserstoffstrom, der über erhitztes Natrium geleitet und angezündet wurde. Die *Natrium*linien, welche das Spectrum der Wasser-

(1) Belg. Acad. Bull. [3] 7, 348. — (2) Vgl. JB. f. 1883, 247 (Liveing und Dewar).

stoffflamme zeigte, werden bei der Erhitzung des Natriums erst heller und breiter, dann erscheint eine schwarze Linie in der Mitte einer jeden, und diese wird wiederum breiter, bis in ihrer Mitte eine neue helle Linie auftritt. — Aus allen diesen Beobachtungen zieht Fievez den Schlufs, dafs eine Zunahme in der Complicirtheit der Spectrallinien ein Zeichen für eine Temperaturerhöhung ist, und dafs beispielsweise die Verbreiterung der Linien von Sonnenflecken eine gegenüber dem Sonnenrande höhere Temperatur anzeigt.

Zwischen E. Wiedemann (1) und W. N. Hartley (2) fand eine Discussion statt über die Ursache der *Verbreiterung der Spectrallinien* bei Anwendung feuchter Elektroden und der Verkürzung derselben bei Erwärmung der Elektroden. Ersterer glaubt, dafs der aus dem Wasser entwickelte Wasserstoff und Sauerstoff sich in einiger Entfernung von der Elektrode wieder vereinige, dadurch eine bedeutende Wärmemenge erzeuge und die Temperatur der Metalldämpfe erhöhe. Bei directer Erwärmung der Elektroden werde das Potential verringert, welches zur Bildung von Funken nöthig sei. Hartley findet diese Anschauung unzutreffend und macht darauf aufmerksam, dafs die Elektroden in der Luft um so stärker erhitzt werden, je schlechter sie leiten, wodurch eine Verkürzung der Spectrallinien hervorgebracht wird. Dieselbe werde zum Theil vermieden, wenn man die Temperaturerhöhung durch Anfeuchtung der Elektroden verringere.

Der Abhandlung von E. L. Nichols (3) : „Spectroskopische Studien an *Pigmenten*“ entnehmen wir die folgende Tabelle, welche die Intensität des von verschiedenen *Farbstoffen* reflectirten Lichtes vergleicht mit der Intensität der entsprechenden Stelle des Spectrums von weifsem Licht.

(1) Chem. News **49**, 117. — (2) Chem. News **49**, 149. — (3) Sill. Am. J. [3] **28**, 342.

| Farbe | Wellenlänge | Mennige | Bleichromat | Chromoxyd | Ultramarin |
|---|---|---|---|---|---|
| Roth . . . | 6800 | 0,815 | 0,744 | 0,042 | — |
| Orangeroth . | 6550 | 0,747 | 0,718 | 0,046 | 0,005 |
| Orange . . | 5950 | 0,452 | 0,587 | 0,061 | 0,004 |
| Gelb . . . | 5680 | 0,077 | 0,371 | 0,223 | 0,006 |
| Gelbgrün . | 5370 | — | 0,170 | 0,297 | 0,009 |
| Grün . . . | 5200 | — | 0,026 | 0,322 | 0,034 |
| Grünblau . | 4910 | — | 0,001 | 0,184 | 0,110 |
| Cyanblau . | 4700 | — | — | 0,064 | 0,181 |
| Blau . . . | 4580 | — | — | 0,045 | 0,182 |
| Violetblau . | 4410 | — | — | — | 0,210 |
| Violet . . . | 4330 | — | — | — | — |

J. L. Soret (1) untersuchte im Anschlufs an ältere Arbeiten Spring's (2), mit dessen Anschauungen Er vielfach nicht übereinstimmt, die *Farbe des Wassers*. Reines Wasser absorbirt vorzugsweise die weniger brechbaren Strahlen, so dafs bei hinreichender Dicke der Schicht in dem Spectrum das Roth und Orange fast ganz ausgelöscht werden. Dabei geht die sichtbare Farbe des Wassers aus einem blassen Bläulichgrün in ein ganz gesättigtes Blau über. Im Allgemeinen führt Soret die Farbe des Wassers auf ein Zusammenwirken der Diffusion an fein vertheilten Partikeln gelöster Substanzen und der Absorption zurück.

J. L. Soret und E. Sarasin (3) haben gleichfalls das *Absorptionsspectrum des Wassers* näher untersucht. Wenn das Licht eine Wasserschicht von etwas über 2 m durchlief, erschien im Orange nahe der D-Linie ($\lambda$ etwa = 600) eine schwache schmale Bande, welche dunkler wurde, wenn die Länge der Schicht bis 4,5 m zunahm. Gleichzeitig wurde das rothe Ende des Spectrums immer mehr absorbirt. Die charakteristische Bande wurde sowohl im Genfer Wasserleitungs-, als auch im Arve-Wasser und besonders deutlich in destillirtem Wasser beobachtet. Die von Vogel (4) in dem Wasser der blauen Grotte gefundene Bande wurde nicht wieder gefunden, was schliefsen läfst, dafs sie von gelösten Substanzen herrührt.

(1) Arch. ph. nat. [3] **11**, 276. — (2) JB. f. 1883, 296; vgl. auch Boas, JB. f. 1881, 125. — (3) Compt. rend. **98**, 624. — (4) JB. f. 1875, 127; f. 1883, 250.

A. Morghen (1) lieferte auf Grund sorgfältiger Untersuchungen eine ausführliche Beschreibung des *Absorptionsspectrums von Joddampf.* Dasselbe reicht von $\lambda = 6897,0$ bis 4956,7. Die Banden sind gegen das Roth hin verwaschen, gegen das Blau aber scharf begrenzt; aufserdem zeigen sich einzelne Linien. Die Breite der Banden wächst mit der Wellenlänge. Die 30 ersten Banden vom Blau an gezählt zeigen keine Besonderheiten; von der 31. an tritt eine dunkele Linie im hellen Theile der Bande auf. Von der 32. an werden die Banden mehr und mehr verwaschen. In der 41. Bande tritt eine schwache scharfe Linie auf, die sich wiederholt und nach der 49. Bande verschwindet sie. In demselben Intervall nehmen die Verwaschungen mehr und mehr ab, kehren aber bei der Bande 52 wieder. Weiterhin nimmt die Intensität der Absorption allmählich ab, bis sie nach der 67. Bande ganz aufhört. — Minima der Absorption zeigen sich zwischen der 9. und 20., sowie zwischen der 24. und 29. Bande. — Erhitzung bei gleicher Dichte des Dampfes ändert die Erscheinungen nicht; Vergröfserung der Dichte von 0,0787 bis 0,0236 dagegen verbreiterte die Banden auf beiden Seiten. Morghen giebt eine genaue Zeichnung des Spectrums sowie eine Bestimmung der Wellenlängen der Banden.

G. J. Stoney und J. E. Emerson (2) untersuchten das *Absorptionsspectrum der Chlorchromsäure.* Dasselbe besteht aus regelmäfsig über das Orange, Gelb und Grün vertheilten Linien. Aus den gemessenen Wellenlängen von 105 Linien ergiebt sich, dafs deren Grundschwingung etwa $82 \cdot 10^{10}$ Schwingungen in der Secunde entspricht, und aus der Vertheilung der Intensitäten folgt, dafs die Schwingungen analog denen des Punktes einer Violinsaite erfolgen, der nicht ganz um $^2/_5$ der Länge vom Ende absteht.

K. Wesendonck (3) hat, durch theoretische Erwägungen veranlafst, festzustellen versucht, ob *Aesculinlösungen* im Ultra-

(1) Ann. Phys. Beibl. 8, 822. — (2) Daselbst 8, 708. — (3) Daselbst 8, 548.

roth *Absorptionserscheinungen* zeigen. Die Versuche hatten ein durchaus negatives Resultat, obwohl die Beobachtungsmethode (Phosphorographie) (1) auch schwache Streifen hätte erkennen lassen müssen.

J. S. Konic (2) veröffentlichte Bemerkungen über *die Absorptionsspectra der Körper der aromatischen Reihe* und verglich insbesondere die Spectra des *Toluols* und *Aethylbenzols* mit denjenigen des Aethylalkohols und der Fett-Ester. Er bebemerkte, dafs zwei neu entdeckte Streifen den charakteristischen Streifen der Fettkörper entsprechen und in den Kohlenwasserstoffverbindungen vom Molekulargewichte unabhängig sind.

W. N. Hartley (3) studirte die *Absorptionsspectra der Alkaloïde* und theilt diese Verbindungen in zwei Klassen, von denen die eine diejenigen Körper enthält, welche Absorptionsbanden zeigen, während diejenigen der anderen Klasse continuirliche Spectra geben. Hartley glaubt, dafs die Spectraluntersuchung namentlich bei der Untersuchung der Reinheit officineller Präparate, wie beispielsweise *Aconitin*, *Morphin*, *Quinin*, *Strychnin* u. s. w. vortreffliche Dienste leisten könne.

A. Wüllner (4) bemerkt zu den Berechnungen Langley's (5), dafs die von Lommel (6) und Ihm selbst (7) aus der Helmholtz'schen Lichttheorie abgeleitete *Dispersionsformel für die ultrarothen Strahlen* ebensowohl verwendbar ist, wie für die sichtbaren. Den Nachweis führt Wüllner mittelst älterer Beobachtungen von Esselbach und Mouton (8) sowohl, die sich auf die Brechung des ordentlichen Strahles im Quarz beziehen, als auch mittelst der oben besprochenen Untersuchungen Langley's.

E. Ketteler (9) versuchte in einer Abhandlung über die *Dispersion des Quarzes* die Ergebnisse der wichtigsten Experimentaluntersuchungen über diesen Gegenstand unter einem ein-

(1) Vgl. JB. f. 1883, 240 (Lommel), 241 (Becquerel). — (2) Ann. Phys. Beibl. 8, 506. — (3) Chem. News 50, 287. — (4) Ann. Phys. [2] 23, 306. — (5) Dieser JB. S. 289. — (6) JB. f. 1879, 152. — (7) Daselbst 1882, 168. — (8) Daselbst 1879, 152. — (9) Ann. Phys. [2] 21, 438.

heitlichen, aus Seiner Lichttheorie abgeleiteten theoretischen Gesetz zusammenzufassen.

A. Schrauf (1) findet durch neue Untersuchungen Seine bereits 1861 (2) ausgesprochene Vermuthung bestätigt, daſs das *Dispersionsäquivalent des Diamants* sehr viel kleiner ist, als man nach Analogie mit organischen Verbindungen von groſsem Kohlenstoffgehalt erwarten sollte.

G. Sieben (3) hat sowohl nach der spectralen Methode als auch nach der Methode der Totalreflectionen die Abhängigkeit der *Brechungsexponenten anomal dispergirender Mittel* von der Concentration der Lösung und der Temperatur untersucht. Die Untersuchungen beziehen sich auf *Cyanin* in Alkohol oder Chloroform und auf *Fuchsin* in Alkohol.

Gouy (4) schilderte die *Beugungserscheinungen* im Schatten eines Schirmes mit geradem Rande und zeigte die Abhängigkeit derselben von der Natur des Metalles, aus welchem der Schirm gefertigt ist.

A. W. Reinold und A. W. Rücker (5) besprachen die Erscheinung, daſs die Farben eines *Flüssigkeitshäutchens*, welches zwischen zwei parallelen Drähten gebildet wird, eine Aenderung erfahren, wenn die Drähte von einem elektrischen Strom durchflossen werden.

J. Conroy (6) hat die Experimente über die *Reflection des Lichtes von metallischen Oberflächen*, über welche wir früher berichtet haben (7), mit *Stahl* und *Spiegelmetall* wiederholt, unter Berücksichtigung der dortigen Bemerkungen von Stokes. In einer weiteren Mittheilung (8) werden entsprechende Experimente mit auf Glas niedergeschlagenem *Silber* beschrieben.

Schmidt und Hänsch (9) machen darauf aufmerksam, daſs bei den *polarimetrischen Messungen* Fehlerquellen in Be-

(1) Ann. Phys. [2] **22**, 424. — (2) Vgl. dazu JB. f. 1861, 12. — (3) Ann. Phys. [2] **22**, 312. — (4) Compt. rend. **98**, 1573. — (5) Chem. News **50**, 293; vgl. JB. f. 1877, 163. — (6) Lond. R. Soc. Proc. **36**, 187. — (7) JB. f. 1883, 255. — (8) Lond. R. Soc. Proc. **37**, 36. — (9) Chem. Centr. 1884, 913 (Ausz.).

tracht zu ziehen sind, namentlich die mangelhafte Homogenität der Lösung, die Unreinheit der Röhren, unvollkommene Planparallelität der Deckgläser u. s. w.

Ch. Soret (1) bespricht unter dem Titel : „Bemerkungen über die Theorie der natürlichen *Circularpolarisation*“ die verschiedenen Hypothesen, welche von den mathematischen Physikern ersonnen wurden, um die Drehung der Polarisationsebene in Krystallen zu erklären und stellt diejenigen Gesichtspunkte zusammen, welche eine exacte Theorie dieses Phänomens vorzugsweise zu berücksichtigen hat.

G. S. Eyster (2) gab ein Verfahren an, die *Circularpolarisation linksdrehender Lösungen* mit einem Apparate zu bestimmen, der nur für rechtsdrehende Lösungen graduirt ist (Scheibler-Ventzke-Soleil). Man soll eine rechtsdrehende Quarzplatte einschalten, die stärker dreht, als die zu untersuchende Lösung; giebt der Quarz allein N-Grad, Quarz und Lösung n Grad positiver Drehung, so ist n — N die gesuchte negative Drehung.

B. Tollens (3) hat frühere Untersuchungen (4) über die *Circularpolarisation des Rohrzuckers und der Dextrose* wieder aufgenommen, um zu versuchen, ob die von Ihm gefundenen Formeln für die specifische Drehung auch bei sehr verdünnten Lösungen ihre Geltung behalten. Es zeigte sich, daſs dieſs der Fall war. Die bezüglichen Formeln sind :

für Rohrzucker : $(\alpha)_D = 66{,}386^0 + 0{,}015035\ P - 0{,}0003986\ P^2$,

für Traubenzucker : $(\alpha)_D = 47{,}92541^0 + 0{,}01553\ P + 0{,}0003883\ P^2$,

wo P den Procentgehalt der Lösung bezeichnet.

F. Urech (5) hat Seine Untersuchungen über den *Birotationsübergang der Zuckerarten* fortgesetzt (6) und theilt Vergleichszahlen für *Milchzucker* und *Glucose* mit.

G. Bodländer (7) stellte Untersuchungen über das *optische Drehungsvermögen isomorpher Mischungen aus den Dithi-*

(1) Arch. ph. nat. [3] **11**, 412. — (2) Chem. News **49**, 67 (Ausz.). — (3) Ber. 1884, 1751, 2234. — (4) JB. f. 1877, 187; f. 1878, 187. — (5) Ber. 1884, 1547. — (6) JB. f. 1883, 255. — (7) Zeitschr. Kryst. **9**, 309 (Ausz.).

*onaten des Blei's und Strontiums* an, um zu prüfen, ob man bei Mischkrystallen ebenso von der Circularpolarisation auf die Zusammensetzung schliefsen könne, wie bei Lösungsgemischen. Zunächst wurde das Drehungsvermögen des unterschwefelsauren Blei's und Strontiums für sich ermittelt. Ersteres ergab sich aus der Messung von 12 Krystallen im Mittel zu $\alpha = 6^0,338$. Die Bestimmung des letzteren wurde erschwert durch den Umstand, dafs die Krystalle des Strontiumdithionats regelmäfsig aus rechts- und linksdrehenden Theilen bestanden. Als Mittelwerth von 26 Krystallen wurde gefunden $\alpha' = 1^0,826$, während der höchste gefundene Werth $3^0,39$ war. Die Beobachtungen an Mischkrystallen lassen zur Genüge das Gesetz erkennen, dafs die Moleküle der beiden Salze auch in ihren isomorphen Mischungen ihr specifisches Drehungsvermögen bewahren, indem die aus der Formel $a'' = \frac{m\alpha + (100 - m)\,\alpha'}{100}$ (in welcher m die Moleküle Bleisalz in 100 Molekülen der Mischung bedeutet) berechnete Drehung von der beobachteten nicht erheblich abweicht.

G. J. W. Bremer (1) vertritt die Ansicht, dafs die *Abhängigkeit des specifischen Drehungsvermögens organischer Verbindungen von dem Lösungsmittel* in chemischen Veränderungen der Verbindung ihre Ursache hat. Beispielsweise wird die Erscheinung, dafs *Aepfelsäure* in concentrirten Lösungen rechtsdrehend wird, durch die Bildung von Hydraten erklärt, welche in sehr verdünnten Lösungen nicht bestehen können. Auch die Thatsache, dafs das *saure Ammoniummalat* in wässeriger Lösung nach links, in Salpetersäurelösung nach rechts dreht, wird auf ähnliche Umbildungen zurückgeführt.

E. Schulze und E. Bofshard (2) beobachteten das *optische Verhalten einiger Amidosäuren.* Bei Zersetzung von *Conglutin* durch Salzsäure erhielten Sie ein *Leucin* und eine *Glutaminsäure,* die in salzsaurer Lösung nach rechts drehten, während *Tyrosin* Linksdrehung zeigte. Bei Zerlegung des Conglutins

(1) Rec. trav. chim. Pays-Bas **3**, 162 (Ausz.), 336. — (2) Ber. 1884, 1610.

durch Barytwasser erschien dagegen sowohl Leucin als Tyrosin und Glutaminsäure in salzsaurer als in alkalischer Lösung optisch inactiv.

J. Lewkowitsch (1) bemerkte mit Beziehung auf die Angaben Mauthner's (2), dafs die *Drehung der Polarisationsebene durch Leucin* nach links gerichtet sei.

G. Wyrouboff (3) wies nach, dafs die eigenthümlichen *optischen Eigenschaften des Strychninsulfates*, welches die Polarisationsebene sowohl im festen als auch im gelösten Zustande dreht, dadurch erklärt werden mufs, dafs es in zwei Formen krystallisirt. Eine quadratische Form zeigt keine Circularpolarisation, die andere besteht aus übereinander gelagerten klinorhombischen Platten. Diese Thatsache spricht für die Theorie Mallard's (4). Wyrouboff theilt die festen drehenden Körper in zwei Gruppen, von denen die einen, wie der *Quarz*, das *Benzil*, deutlich drehen, ohne Uebereinanderlagerung zu zeigen, während bei der zweiten Gruppe (*Prehnit*, *Seignettesalz*, *Natrium- und Ammoniumchromat*, *Strichninsulfat*) sich alle Uebergänge zwischen ein- und zweiaxigen Substanzen zeigen und die austretenden Strahlen zum Theil elliptisch polarisirt sind. Nur die Körper, welche ganz homogen sind und alle Strahlen circular polarisiren, will Wyrouboff als drehende gelten lassen.

A. Levallois (5) theilte mit, dafs Er verschiedene Lösungen von *Cellulose im Schweizer'schen Reagens* stark linksdrehend gefunden habe. Die Beobachtungen bezogen sich auf verschiedene Concentrationen der Lösung und auf Cellulosepräparate aus Baumwolle, Leinen und verschiedenen Papiersorten. Wegen der lebhaften Färbung der Flamme mufste eine sehr starke Beleuchtung angewendet werden.

Derselbe (6) dehnte später Seine Untersuchungen auch auf diejenigen Verbindungen aus, welche A. Béchamp (7)

(1) Ber. 1884, 1439. — (2) JB. f. 1882, 196; f. 1883, 256. — (3) Ann. Phys. Beibl. 8, 391. — (4) Dieser JB. S. 286. — (5) Compt. rend. 98, 44, 732. — (6) Daselbst 99, 43. — (7) JB. f. 1856, 670, 674.

durch Reduction der *Nitrocellulosen* mittelst Eisenprotochlorür erhielt, sowie auf Cellulosen, die mit schwefliger Säure behandelt wurden.

A. Béchamp (1) verweist den Resultaten Levallois' (S. 202) gegenüber auf Seine älteren Untersuchungen, durch welche die *optische Inactivität der löslichen Cellulose* dargethan worden sei (2).

A. Levallois (3) vertheidigt dann gegen Béchamp die Richtigkeit Seiner Beobachtungen.

G. Wyrouboff (4) wendete sich in einer Mittheilung über die *Darstellung drehender Substanzen* gegen eine von Pasteur ausgesprochene Hypothese, daſs drehende Substanzen nur unter dem Einfluſs organischer Processe entstehen können und die Ansicht, daſs die Zerlegung der *Doppelparatartrate von Natrium und Ammonium* durch die Gegenwart organischen Staubes in der Lösung respective durch den in dieselbe getauchten Krystall bedingt sei. Wyrouboff bespricht sodann die Zerlegung der Paratartrate im Anschluſs an ältere Untersuchungen von Scacchi (1865) (5) und stellt folgende Sätze auf: 1) Jedes Paratartrat, dessen Löslichkeit geringer ist als diejenige des entsprechenden Tartrates, muſs sich zerlegen. 2) Es tritt keine Zerlegung ein, wenn das Paratartrat löslicher ist als das entsprechende Tartrat. 3) Wenn zwei einfache Paratartrate zusammen krystallisirt sind und sehr verschiedene Löslichkeit besitzen, so scheiden sie sich getrennt aus, bilden aber wieder das Doppelsalz, wenn man die Menge des löslicheren Salzes vergröſsert.

E. Jungfleisch (6) bemerkte betreffs der *Zerlegung der durch Compensation optisch inactiven Substanzen*, daſs Beobachtungen von Gernez und neuerdings unter Seiner Leitung von Leidié angestellte sorgfältigere Untersuchungen die Ansicht unterstützen, daſs die Zerlegbarkeit solcher inactiven Verbindungen durch die verschiedene Löslichkeit der Componenten

(1) Compt. rend. **99**, 1027. — (2) JB. f. 1856, 670, 674. — (3) Compt. rend. **99**, 1122. — (4) Bull. soc. chim. **41**, 210. — (5) JB. f. 1865, 8. — (6) Bull. soc. chim. **41**, 222.

bedingt sei. Auch andere ältere Untersuchungen, welche sich zu Gunsten dieser Theorie deuten lassen, werden besprochen.

Derselbe (1) vertheidigt auch in einer zweiten Bemerkung gegen Pasteur Seine Ansicht, dafs die *Synthese drehender Verbindungen* auch ohne das Dazwischentreten physiologischer Processe möglich sei.

Der Aufsatz über *künstliche Darstellung optisch activer Substanzen* in den Chem. News (2) enthält eine ausführliche Besprechung der Controverse zwischen Pasteur, Wyrouboff und Jungfleisch, über die wir oben berichtet haben.

A. Kundt (3) untersuchte die *elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichts durch Eisen, Kobalt und Nickel* und fand zunächst die älteren Beobachtungen von Kerr (4) über eine solche Drehung bei der Reflexion von Metallspiegeln bestätigt. Kundt erweiterte und vervollständigte diese Beobachtungen erheblich durch Seine neuen Untersuchungen, welche sich auf die Drehung der Polarisationsebene beim Durchgange des Lichtes durch sehr dünne durchsichtige Schichten von Eisen, Kobalt und Nickel beziehen. Diese durchsichtigen Metallschichten wurden auf folgende Weise hergestellt: Auf eine Spiegelglasplatte wurde eine ganz dünne Platinschicht eingebrannt, um das Glas leitend zu machen und auf diesen durchsichtigen, alle Farben ziemlich gleichmäfsig absorbirenden Ueberzug wurde eine Schicht des zu untersuchenden Metalles galvanoplastisch niedergeschlagen, und zwar Eisen nach dem Verfahren von Varrentrapp, Kobalt und Nickel aus schwefelsaurem Kobalt- und Nickeloxydulammoniak. Die Metallschichten konnten so dünn erhalten werden, dafs dieselben und das Platin zusammen noch durchsichtig waren. Sie wurden zwischen die Pole eines Ruhmkorff'schen Elektromagneten gebracht und so gestellt, dafs das Licht senkrecht auf sie fiel und zwischen den Polen hindurchging. Um die Drehung durch die Eisen-, Kobalt- und Nickelschichten zu erhalten, wurde

(1) Bull. soc. chim. **41**, 226. — (2) Chem. News **50**, 228. — (3) Ann. Phys. [2] **23**, 228; Berl. Acad. Ber. 1884, 761; Phil. Mag. [5] **18**, 308; Arch. ph. nat. [3] **12**, 539. — (4) Vgl. dessen elektrooptischen Versuche: JB. f. 1883, 196.

eine von dem Metall freigelassene Stelle verglichen mit einer bedeckten Stelle, so dafs das einemal die Drehung durch das Glas mit Platinüberzug, das anderemal die Drehung durch das Glas mit Platin- und Metallschicht gemessen wurde. Die beobachtete Drehung ist am stärksten bei Eisen, nämlich für die mittleren Strahlen des Spectrums 30000 mal stärker als bei Glas von gleicher Dicke. Die Drehung erfolgt bei allen drei Metallen im Sinne des magnetisirenden Stromes. Dabei zeigt Eisen eine anomale Rotationsdispersion, indem Sonnenlicht, das durch ein rothes Glas gegangen war, erheblich stärker gedreht wurde, als blaues Licht. Auf weitere Details können wir nicht eingehen.

W. H. Perkin (1) hat eine Untersuchung über die Beziehungen, welche zwischen der *magnetischen Drehung der Polarisationsebene* und der chemischen Zusammensetzung *organischer Verbindungen* bestehen, auf 140 verschiedene Substanzen ausgedehnt. Die Gesichtspunkte dieser Untersuchung, sowie die vorläufig festgestellten allgemeinen Ergebnisse derselben haben wir früher besprochen (2). Perkin definirt ein molekular-magnetisches Drehungsvermögen durch die Formel $\frac{r \cdot M_w}{d}$, wo r die beobachtete Drehung in einer Flüssigkeitssäule von der Längeneinheit, $M_w$ das Molekulargewicht der Verbindung und d die Dichte derselben bedeutet. Dieser Ausdruck soll eine ähnliche Bedeutung haben, wie das molekulare Brechungsvermögen, und Perkin findet, dafs bei homologen Verbindungen der Fettreihe der Hinzutritt der Gruppe $CH_2$ demselben einen Zuwachs von 1,023 bringt, so dafs man das molekular-magnetische Drehungsvermögen berechnen kann, wenn man zu einer Constanten so oft 1,023 addirt, als die Verbindung $CH_2$ enthält. Die folgende Tabelle enthält die Formeln, nach welchen für die verschiedenen Gruppen der Verbindungen das molekular-magnetische Drehungsvermögen berechnet werden kann:

(1) Chem. Soc. J. 45, 421. — (2) JB. f. 1882, 197.

| Verbindungen | Formel | $\frac{v \cdot Mw}{d}$ |
|---|---|---|
| Paraffine . . . . . . . . | $C_nH_{2n+2}$ | 0,508 + n(1,023) |
| Isoparaffine . . . . . . | „ | 0,621 + „ |
| Alkohole . . . . . . . . | $C_nH_{2n+2}O$ | 0,699 + „ |
| Isoalkohole und secundäre . . | „ | 0,844 + „ |
| Oxyde . . . . . . . . | „ | 0,642 + „ |
| Isooxyde . . . . . . . . | „ | 0,982 + „ |
| Aldehyde . . . . . . . . | $C_nH_{2n}O$ | 0,261 + „ |
| Isoaldehyde und Ketone . . . | „ | 0,875 + „ |
| Säuren . . . . . . . . | $C_nH_{2n}O_2$ | 0,898 + „ |
| Isosäuren . . . . . . . | „ | 0,509 + „ |
| Aether der Ameisensäure (vom Aethyl aufwärts) . . . . . . . | „ | 0,495 + „ |
| Aether d. Essigsäure (v. Aethyl aufw.) | „ | 0,870 + „ |
| Isoäther der Essigsäure . . . | „ | 0,485 + „ |
| Methyläther . . . . . . | „ | 0,273 + „ |
| Aethyläther und höhere . . . | „ | 0,327 + „ |
| Isoäther . . . . . . . . | „ | 0,449 + „ |
| Methyläther der Bernsteinsäurereihe | $C_nH_{2n-2}O_4$ | 0,093 + „ |
| Aethyläther „ „ | „ | 0,196 + „ |
| Isoäther „ „ | „ | 0,422 + „ |
| Chloride . . . . . . . . | $C_nH_{2n+1}Cl$ | 1,988 + „ |
| Isochloride und secundäre . . | „ | 2,068 + „ |
| Bromide . . . . . . . . | $C_nH_{2n+1}Br$ | 8,816 + „ |
| Isobromide und secundäre . . | „ | 8,924 + „ |
| Jodide . . . . . . . . | $C_nH_{2n+1}J$ | 8,011 + „ |
| Isojodide und secundäre . . . | „ | 8,099 + „ |
| Ungesättigte Aethyläther . . . | $C_nH_{2n-2}O_2$ | 1,451 + „ |

Die ausgedehnte Abhandlung enthält neben der ausführlichen Besprechung der bezüglich der Drehung erhaltenen Resultate zahlreiche Bemerkungen über die Zubereitung und die Dichte der untersuchten Verbindungen.

Hurion (1) beobachtete, daſs die Polarisationsebene eines Lichtstrahles, welcher von einer dünnen spiegelnden *Wismuthschicht* reflectirt wird, durch den Elektromagnetismus gedreht wird.

Lord Rayleigh (2) giebt in einer vorläufigen Bemerkung über die *elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichts in Schwefelkohlenstoff* die Constante dieser Drehung zu 0,042002 Minuten an. Die Untersuchung wurde ausgeführt, um

(1) Compt. rend. 98, 1257. — (2) Lond. R. Soc. Proc. 37, 146.

die sehr von einander abweichenden Resultate Gordon's (1) und H. Becquerel's (2) zu prüfen.

E. Lommel (3) fand, dafs *Kalkspath* bei hinreichend starker Erregung durch Sonnen- oder elektrisches Licht mit schön ziegelrother Farbe *fluorescirt*. Am bequemsten beobachtet man diese Fluorescenz an einem Kalkspathwürfel, durch welchen man das mittelst einer Linse zu einem schmalen Kegel zusammengefafste Lichtbündel hindurchschickt, und sie tritt besonders hervor, wenn man das erregende Licht durch hellblaues Kobaltglas oder durch grünes Glas gehen läfst. Versuche mit Licht von verschiedenen Stellen des Spectrums ergaben, dafs die grünen Strahlen zwischen E und b am stärksten wirken.

E. Warburg (4) zeigte, dafs die *Phosphorescenz Geifsler'scher Röhren* nicht von secundären elektrischen Entladungen zwischen den Glaswänden herrührt, sondern durch eine physikalische oder chemische Modification des Röhreninhaltes bedingt wird. Der Nachweis wurde erbracht, indem Warburg die Röhre dem Luftzutritt öffnete, wobei die Phosphorescenzerscheinung nach dem der Oeffnung gegenüberliegenden Ende der Röhre getrieben wurde, als wenn die leuchtende Materie comprimirt würde.

A. M. Edwards (5) beobachtete die *Phosphorescenz des Diamanten* an einem 92 karatigen wasserhellen Exemplar. Auch elektrisches Licht brachte die Phosphorescenz hervor und ebenso zeigte der Diamant beim Reiben mit einem Flanelltuch ein deutliches Leuchten.

D. Amato (6) schliefst aus verschiedenen Versuchen, dafs die *chemischen Wirkungen des Lichts* nur bei bestimmten Temperaturen eintreten, bei anderen nicht. Die verbreitete Ansicht, dafs der unreine *Phosphorwasserstoff* seine Selbstentzündlichkeit verliere, indem sich der beigemengte flüssige Phosphorwasser-

(1) 1877; in den JB. nicht übergegangen. — (2) Daselbst 1880, 177. — (3) Ann. Phys. [2] **21**, 422. — (4) Arch. ph. nat. [3] **12**, 504 (Corresp.). — (5) Ann. Phys. Beibl. **8**, 511. — (6) Gazz. chim. ital. **14**, 58; Ber. (Ausz.) 1884, 558.

stoff in festen und gasförmigen zerlegt, bestreitet **Amato** und weist nach: 1) dafs unreiner, über Quecksilber aufgefangener Phosphorwasserstoff sich im directen Sonnenlicht nicht verändert, wenn die Temperatur höher als 10° ist; 2) dafs der über Wasser aufgefangene Phosphorwasserstoff bei einer Temperatur von 10 bis 12° seine Selbstentzündlichkeit verliert durch Einwirkung von Sauerstoff nach der Formel $5 P_2H_4 + 18 O = 6 H_3PO_3 + P_4H_2$; 3) dafs auch die Sonnenwärme allein ohne Mitwirkung des Lichtes keine Veränderung verursacht. Aehnlich verhält es sich mit der Verbindung des Chlors mit Wasserstoff, der Reduction des *Silberchlorids* und der Reduction der *Fehling'schen Lösung* durch das Licht.



# Anorganische Chemie.

---

### Vorlesungsversuche.

G. Campell (1) beschreibt einige Instrumente für Vorlesungsversuche *(Universalgalvanometer, Foucault'sches Pendel, Wärmeleitung in Metallstäben).*

G. Krebs (2) theilte Vorlesungsversuche mit über die *Beziehung zwischen dem durch Reflexion und dem durch Brechung erzeugten polarisirten Licht.* Man legt unter eine Glasplattensäule, welcher man die bekannte geneigte Stellung gegeben und etwa auf den Norremberg'schen Polarisationsapparat gesetzt hat, einen Pappdeckelstreifen, welcher mit Papier überzogen, das in der Mitte ein weifses Quadrat von 1 bis 2 cm Seite hat, sonst aber mit Tusche geschwärzt ist. Sieht man von vorn in die Glasplattensäule hinein, so erblickt man das weifse Quadrat, und ebenso sieht man dasselbe, wenn in verticaler Richtung von oben durch die Glasplattensäule gesehen wird. Hält man aber ein Turmalinplättchen vor das Auge, so ist nur das eine oder das andere Bild sichtbar, je nachdem die Axe der Turmalinplatte senkrecht zur Reflexionsebene steht, oder in dieselbe fällt. Es ist übrigens gar nicht nöthig durch die Glasplattensäule

(1) Ann. Phys. Beibl. 6, 671 aus Mem. della R. Acc. dei Lincei [illegible] (25. Juni 1882). — (2) Ann. Phys. [2] [illegible], 612.

hindurchzusehen. Man schiebt unter die Glasplattensäule einen langen Pappdeckelstreifen, welcher, so weit er unter resp. vor der Glasplattensäule sich befindet, gerade so beschaffen ist, wie vorhin beschrieben (weifses Quadrat auf schwarzem Grund), der aber, so weit er sich hinter der Glasplattensäule befindet, in einer Erstreckung von 15 bis 20 cm rein weifs ist. Sieht man nun mittelst des Turmalinplättchens schief gegen die Glasplattensäule, so wird beim Drehen des Turmalinplättchens bald das kleine weifse Quadrat in voller Klarheit sichtbar, während der weifse Streifen wie getuscht erscheint, oder aber es verschwindet das kleine weifse Quadrat, während der Streifen hell erscheint. Man kann den Versuch auch so umgestalten, dafs man die Turmalinplatte durch einen schwarzen Spiegel ersetzt. Auf den untern Polarisationsspiegel legt man eine annähernd gleich grofse Glasplattensäule, auf das Fufsgestell des Norremberg'schen Apparats den Papierstreifen, so dafs das geschwärzte Stück gerade unter der Glasplattensäule und das weifse Stück hinter derselben sich befindet. Stellt man nun oben auf den Apparat einen geschwärzten Spiegel, so wird beim Drehen bald das weifse Quadrat, bald die hintere weifse Fläche zum Vorschein kommen. Um die Erscheinung objectiv darzustellen, läfst man elektrisches oder Sonnenlicht durch eine runde Oeffnung von 6 mm und noch durch eine zweite, welche 2 bis 3 m von der ersten absteht, auf eine Glasplattensäule fallen. Man fängt dann das eine Mal das reflectirte, das andere Mal das durchgegangene Strahlenbündel auf einem Schirm auf und dreht jedesmal ein Turmalinplättchen in dem Strahlenbündel um. Ist an der Fassung des Turmalinplättchens in der Richtung der krystallographischen Axe rechts und links ein mehrere Centimeter langer Stift eingesetzt, so kann man leicht erkennen, bei welcher Lage das eine oder das andere Strahlenbündel verschwindet.

B. Tollens (1) beschrieb eine einfache Art der Anstellung und Demonstrirung von Spring's *Druckversuchen* (2), mittelst einer Samain'schen Kniehebelpresse. Der Apparat, in welchem

(1) Ber. 1884, 662. — (2) JB. f. 1882, 1856.

die betreffenden Stoffe comprimirt werden, ist dem von Spring benutzten sehr ähnlich und besteht aus zwei Stahlklötzen, welche auf einander passen und je die Hälfte eines eingebohrten Loches von ca. 0,8 cm Durchmesser enthalten und welche durch ein dickes eisernes Band und zwei kräftige Schrauben zusammengehalten werden. Diese Form wird mit Material gefüllt, der aus gehärtetem Stahl bestehende Stempel durch einen Hammerschlag etwas eingetrieben und sorgfältig centrirt auf die Platte der Presse gebracht, mit welcher sich ein Druck bis zu etwa 10000 atm ausüben läfst.

J. L. Andreae (1) bedient sich zur Demonstration des *Boyle'schen Gesetzes* einer oben zugeschmolzenen, unten offenen Glasröhre von $1^1/_2$ bis 2 mm innerem Durchmesser und ca. 1 m Länge. In derselben befindet sich ein 250 mm langer Quecksilberfaden. Oberhalb des Fadens ist ein gewisses Luftquantum abgeschlossen, welches z. B. ein einer Länge von 40 cm entsprechendes Volumen einnimmt. Die Röhre wird von einem Statif getragen, welches auf weifsem Papier eine in Centimeter getheilte Scala trägt und mit beiden Enden vertical auf den Tisch gestellt werden kann. Ist H die Länge der Barometerhöhe in Millimetern, so ist die Spannung der abgeschlossenen Luft $P = H - 250$. Man braucht den Apparat nur umzukehren, dann ist die Spannung $P_1 = H + 250$. Ist z. B. $H = 750$, so wird $P = 500$, $P_1 = 1000$, also das Volumen von 40 auf 20 zusammengedrückt.

A. Kurz (2) theilte einen Vorlesungsversuch über die *spec. Wärme der Luft* mit. Um den Clement-Desormes'schen Versuch auszuführen, nimmt Er einen Glasballon mit angesetztem Manometer und Hahn von ca. 4 Liter Inhalt, stellt denselben bei geöffnetem Hahn zuerst im geheizten Zimmer auf, schliefst den Hahn, trägt ihn ins ungeheizte und läfst ihn dort die Temperatur desselben annehmen. Man öffnet dann den Hahn, wobei das auf 70 gestiegene Manometer auf Null sinkt, schliefst wieder,

(1) Ann. phys. [2] **22**, 134. — (2) Ann. Phys. Beibl. **9**, 488 aus Repert. d. Phys. **20**, 161.

und bestimmt von Neuem das Steigen des Manometers. Dasselbe beträgt jetzt nur noch 20 Scalentheile, daher K = 70 : (70 — 20) = 1,40.

A. Valentini (1) beschrieb einige einfache Vorlesungs*apparate*. Ein Apparat um die *Verbrennung der Körper im Sauerstoff* zu zeigen, besteht in einer weithalsigen Flasche, durch deren Kork eine Zuleitungsröhre für den Sauerstoff, eine Ableitungsröhre für die Verbrennungsproducte, der eiserne Löffel zur Aufnahme des zu verbrennenden Körpers, und dann aufserdem noch zwei Röhren hindurchgehen, welche zur Aufnahme der Platindrähte dienen, die in Verbindung mit einem Inductionsapparat die Entzündung des brennbaren Körpers einleiten sollen. — Ein Apparat zur *Darstellung des Ozons* nach der Methode von Schönbein besteht in einem grofsen Kolben mit seitlich angeschmolzener Röhre, auf dessen Boden eine Lösung von Kaliumpermanganat und Schwefelsäure gebracht wird. Die Mündung ist mit einem gut paraffinirten Kork verschlossen, durch welche eine weite Röhre hindurchgeht, an welcher mittelst eines biegsamen Gummischlauches das Aufnahmegefäfs für das Baryumhyperoxyd angebracht ist. Durch Heben desselben fällt das Baryumhyperoxyd in den Kolben zu der Uebermangansäure und die Entwicklung von Ozon beginnt, das durch die seitliche Röhre abgeleitet werden kann. — Zur *Bereitung von Chlor* bedient Er sich einer grofsen Woulff'schen Flasche, welche aufser den beiden oberen Tubulaturen auch noch eine am Boden befindliche enthält, welche, mit einer beweglichen, oben umgebogenen Röhre montirt, zur Entleerung des Manganchlorürs dient. — Ein Apparat um *Verbrennungen im Chlorgas* auszuführen ist dem in Heumann's „Anleitung zum Experimentiren" S. 184 angegebenen nachgebildet. Auch die Apparate, um die *Verbrennung des Ammoniaks im Sauerstoff und Chlorgas*, sowie um die *Oxydation des Ammoniaks durch Sauerstoff mittelst Platinmohr* zu zeigen, bieten keine wesentlichen Abweichungen von den bisher zu diesem Zweck gebräuchlichen.

(1) Gazz. chim. ital. **14**, 214.

M. Gröger (1) construirte einen *Schwimmer zur Demonstration von Gewichtsveränderungen bei chemischen Vorgängen*, welcher sich von dem Vorlesungsaräometer Rosenfelds (2) dadurch unterscheidet, daſs er weniger zerbrechlich ist, eine gröſsere Stabilität besitzt und eine gröſsere Belastung verträgt. Derselbe besteht aus einer dünnwandigen hohlen Glaskugel von 6 cm im Durchmesser, welche einen 1 mm dicken Stahlstift trägt, an dessen oberem Ende ein Schälchen, sammt einem Hohlcylinder aus dünnem Messingblech im Gewicht von 8 g befestigt ist. An die Kugel unten ist mittelst eines 2 mm starken, 20 cm langen, mit Eisenlack überzogenen Stahldrahtes ein unten geschlossener, 10 g schwerer Hohlcylinder aus Messingblech angehängt, der zur Aufnahme von Bleischrot dient. Beim Gebrauch wird das Instrument in einen 50 cm hohen, 8 cm weiten Glascylinder, den man fast bis zum Rande mit Wasser füllt, eingetaucht. Derselbe ist mit einer Messingscheibe bedeckt, die einen bis zum Mittelpunkt derselben reichenden 2 mm breiten Schlitz besitzt, aus welchem der das Schälchen tragende Stift herausragt. Die jeweilige Stellung des Schwimmers wird durch einen Zeiger, der an einem auf der Scheibe befestigten Stift frei verschiebbar ist, markirt. Die Ausführung der Versuche erfolgt in der von Rosenfeld angegebenen Weise.

A. Ladenburg (3) bemerkt im Anschluſs an die Mittheilung von V. Meyer (4), daſs Er das *Chlormonoxyd* schon seit vielen Jahren in der Vorlesung darstelle (5) und verdichte, wozu Er auf — 40° gekühlten Alkohol, wie man ihn leicht durch eine kleine Ammoniak-Eismaschine erhält, verwendet. In dem Alkohol befindet sich der obere Theil eines Y-Rohrs und das *Unterchlorigsäureanhydrid* wird in kleinen, durch Eis und Kochsalz gekühlten Reagensröhren aufgefangen, mit der Vorsicht, daſs in jedes Rohr nur wenige Tropfen kommen. Jedes Röhrchen genügt zu einem Versuch. Man nimmt dasselbe aus der Kälte-

(1) Ber. 1884, 568. — (2) JB. f. 1881, 145; f. 1883, 262. — (3) Ber. 1884, 157. — (4) JB. f. 1883, 264. — (5) Es genügt vollkommen, wenn die mit Quecksilberoxyd gefüllte Röhre durch Wasser abgekühlt wird.

mischung heraus, befestigt es an einem Statif in einem Glaskasten und läfst dann die verschiedenen Körper darauf einwirken. Am heftigsten sind die Explosionen bei der Einwirkung des Phosphors.

E. Fossati (1) hält die bisherigen Versuche um die Wirkung der *Davy'schen Sicherheitslampe* zu zeigen, für nicht ganz correct, weil hierbei nur gezeigt wird, dafs eine ruhig brennende Flamme ein explosives Gasgemisch nicht zu entzünden vermag. Er bedient sich daher eines Kupfercylinders von ca. 200 ccm Inhalt und etwa dreimal so lang als breit. Oben und unten lassen sich kupferne Deckel aufschrauben, an welche Ansatzröhren zum Einleiten von Gas angesetzt sind. Auf 1/7 Höhe von oben befinden sich Vorsprünge, auf die man ein Drahtnetz legen kann. Man füllt nun das Ganze mit einem Gas-Luftgemisch, setzt die Deckel auf und nähert dem obern Ende eine Flamme; es tritt eine Explosion ein; nähert man nun dem untern Ende eine Flamme, so tritt eine neue Explosion ein; ein Beweis, dafs die erste Explosion nicht das Gas in beiden durch das Drahtnetz getrennten Abtheilungen entflammt hat. Schliefst man nach der ersten Explosion die Röhre und öffnet sie nachher wieder, so tritt beim Nähern einer Flamme eine zweite, allerdings schwächere Explosion ein. Auf diese Weise kann man bis zu einer sechsten Explosion gelangen.

---

### Allgemeines.

H. W. Bakhuis Roozeboom (2) hat eine ausführliche Untersuchung über die *Hydrate der schwefligen Säure, des Chlors, Broms und Chlorwasserstoffs* veröffentlicht. Die hauptsächlichsten Resultate dieser Arbeit lassen sich in Folgendem zusammenfassen. Die Zusammensetzung des Schwefligsäurehydrats ist $SO_2 . 7 H_2O$, die des Chlorhydrats $Cl_2 . 8 H_2O$, des Bromhydrats

(1) Ann. Phys. Beibl. 9, 576 aus Nuovo Cimento [3] 18, 57. — (2) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 3, 29, 59, 73, 84.

$Br_2 . 10 H_2O$, des Chlorwasserstoffhydrats $ClH . 2 H_2O$. Sämmtliche Hydrate folgen dem Gesetz von Debray d. h. sie besitzen eine constante *Dissociations*spannung, welche bei gleicher Temperatur unabhängig von der Menge des Hydrats, der Menge der Lösung und vom Volumen des Gases ist. Die Lösung welche neben diesen Hydraten bei verschiedenen Temperaturen existiren kann, hat dieselbe Spannung wie das Hydrat. Ihre Concentration wächst bei allen mit der Temperatur. Die Bildung dieser Hydrate ist in jeder Lösung möglich, welche eine gröfsere Tension besitzt als das feste Hydrat bei gleicher Temperatur. In einem offenen Gefäfs kann das Hydrat auch unterhalb der Temperatur erhalten werden, bei welcher seine Tension gleich wird der von 760 mm. Er nennt diese Temperatur, welche vergleichbar ist mit dem Siedepunkt von Flüssigkeiten, den *kritischen Punkt* der Zersetzung im offenen Gefäfs. Beim Bromhydrat fällt derselbe zusammen mit dem Punkt der Zersetzung im geschlossenen Gefäfs. Beim Chlorhydrat coïncidirt er mit der Temperatur des scheinbaren Maximums der Löslichkeit dieses Gases. Die Zusammensetzung der Lösungen, welche diese Hydrate begleiten können, weicht bei einigen erheblich von der Zusammensetzung dieser Hydrate ab, bei andern ist diese Differenz weniger grofs. Die untersuchten Hydrate können demgemäfs in zwei Kategorien eingetheilt werden: A in solche, deren Lösungen noch nicht die Zusammensetzung des Hydrats bei der Temperatur, welche der Verflüssigung (durch eigene Tension) des freien Gases entspricht, erreicht haben; B in solche, bei denen der umgekehrte Fall eintritt. Die erste Kategorie umfafst die Hydrate des Schwefeldioxyds, Chlors und Broms und aufserdem die Hydrate des *Kohlendioxyds, Schwefelwasserstoffs* und *Phosphorwasserstoffs*. Bei allen diesen Hydraten entsprechen die kritischen Punkte der Zersetzung im geschlossenen Gefäfs den Verflüssigungstemperaturen. Für das Hydrat der schwefligen Säure wurde von Ihm gezeigt, dafs es auch noch oberhalb dieser Temperatur existiren kann, wenn es einem gewissen Druck ausgesetzt wird; und für die andern Hydrate ist es wahrscheinlich ebenso. In der zweiten Kategorie

kennt man bis jetzt nur das Hydrat der Salzsäure. Seine Lösung erreicht die Zusammensetzung $HCl.2H_2O$ schon bei — 17,7°, einer Temperatur, welcher eine Tension des Hydrats von 1080 mm entspricht, während die Tension der flüssigen Salzsäure 15 atm beträgt. Die Temperatur — 17,7° ist hier der kritische Punkt der Zersetzung im geschlossenen Gefäfs. Oberhalb dieser Temperatur kann das Hydrat noch existiren, aber die Tension nimmt rasch zu. Nachdem die Verflüssigung des Gases stattgefunden hat, ist noch ein beträchtlicher äufserer Druck nöthig, um das Hydrat zu erhalten, wie diefs beim Hydrat der schwefligen Säure der Fall ist. Es ist sehr wahrscheinlich, dafs die Hydrate der leicht löslichen Gase (Ammoniak, Brom- und Jodwasserstoff), falls sie existiren, sich ganz gleich verhalten. Der absolute kritische Punkt der Zersetzung ist bei keinem dieser Hydrate erreicht worden. Er wird wahrscheinlich mit dem Punkt zusammenfallen, bei welchem durch eine andauernde Compression die Dichten der festen Hydrate und der flüssigen Lösung gleich werden. Bei der höchsten Temperatur, bei welcher Er die Hydrate der schwefligen Säure und des Chlorwasserstoffs beobachten konnte, waren ihre Dichten noch gröfser als die der entsprechenden Lösungen. Sobald ein Theil flüssig geworden war, sanken die Krystalle zu Boden. Endlich konnte Er constatiren, dafs die Tension der flüssigen schwefligen Säure gröfser ist als die einer Mischung derselben mit Wasser. — Eine Auswahl Seiner experimentellen Bestimmungen findet sich in folgenden Tabellen zusammengestellt.

| Tension der mit Wasser gesättigten flüssigen schwefligen Säure: | | Tension des mit Wasser gesättigten flüssigen Broms: | |
|---|---|---|---|
| Temp. | Tension | Temp. | Tension |
| 0,1° | 1131 mm | 2,0° | 76 mm |
| 6,05 | 1418 „ | 6,95 | 96 „ |
| 11,0 | 1708 „ | 12,5 | 124 „ |
| 13,0 | 1823 „ | 15,9 | 146 „ |

Tension des Broms:

| Temp. | Tension | Temp. | Tension |
|---|---|---|---|
| 0,18° | 62 mm | 29,8° | 259 mm |
| 7,90 | 95 „ | 45,6 | 487 „ |
| 18,15 | 152,5 „ | 59,5 | 768 „ |

Dissociationsspannung des $SO_2 . 7H_2O$:

| Temp. | Tension | Temp. | Tension | Temp. | äufserer Druck |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° | 303 mm | 10° | 1177 mm | 12,9° | 20 atm |
| 6 | 666 „ | 11,3 | 1503 „ | 14,2 | 60 „ |
| 7,05 | 754 „ | 12,05 | 1757 „ | 15,3 | 100 „ |
| 8,4 | 926 „ | 12,10 | 1773 „ | 17,1 | 225 „ |

Kritische Temperatur der Zersetzung im offenen Gefäfs 7,1°
„ „ „ „ „ geschlossenen Gefäfs 12,1.

Dissociationsspannung des Chlorhydrats $Cl_2 . 8H_2O$: || Dissociationsspannung des Bromhydrats $Br_2 . 10H_2O$:

| Temp. | Tension | Temp. | Tension |
|---|---|---|---|
| 0° | 249 mm | 0,4° | 50,5 mm |
| 4 | 398 „ | 2 | 57 „ |
| 8 | 620 „ | 5 | 81 „ |
| 9 | 701 „ | 5,5 | 85 „ |
| 14 | 1240 „ | 6,2 | 93 „ |

Krit. Temp. der Zersetzung im offenen Gefäfs 9,6°,
Krit. Temp. der Zersetzung im geschlossenen Gefäfs 28,7°.

Krit. Temp. der Zersetzung im offenen Gefäfs 6,2°,
Krit. Temp. der Zersetzung im geschlossenen Gefäfs 6,2°.

Dissociationsspannung des Chlorwasserstoffhydrats $HCl . 2H_2O$:

| Temp. | Tension | Temp. | Tension | Temp. | Aeufserer Druck |
|---|---|---|---|---|---|
| — 23,4° | 193 mm | — 18,2° | 791 mm | — 15,6° | 25 atm |
| — 20,5 | 376 „ | — 17,83 | 990 „ | — 13,8 | 100 „ |
| — 19,2 | 584 „ | — 17,7 | 1090 „ | — 12,5 | 200 „ |
| | | — 17,2 | < 10 atm | | |

Krit. Temp. der Zersetzung im offenen Gefäfs — 18,3°,
„ „ „ „ „ geschlossenen Gefäfs — 17,7°.

| Lösung des Schwefeldioxyds unter einem Druck von 760 mm | | Lösung des Schwefeldioxyds, welche neben dem Hydrat existiren kann | | |
|---|---|---|---|---|
| Temp. | $SO_2$ gelöst in 1 Thl. Wasser | Temp. | Tension der Lösung | $SO_2$ gelöst in 1 Thl. Wasser |
| 0° | 0,236 | 0° | 310 mm | 0,104 |
| 4 | 0,201 | 4 | 495 „ | 0,185 |
| 8 | 0,168 | 8 | 870 „ | 0,191 |
| | | 12,1 | 1773 „ | 0,310 |

| Lösung des Chlors in Wasser unter 760 mm | | Lösung des Chlors, welche neben dem Hydrat existiren kann | | |
|---|---|---|---|---|
| Temp. | Proc. Chlor | Temp. | Tension der Lösung | Proc. Chlor |
| 0° | 1,44 | 0° | 249 mm | 0,505 |
| 6 | 1,07 | 6 | 496 „ | 0,709 |
| 9 | 0,95 | 12,5 | 1050 „ | 1,10 |
| 12 | 0,87 | 20 | | 1,82 |

| Gesättigte Bromlösung | | | Bromlösung, welche neben dem Hydrat existiren kann | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Temp. | Tension der Lösung | Proc. Brom | Temp. | Tension der Lösung | Proc. Brom |
| 0° | 68 mm | 4,05 | 0° | 50 mm | 2,32 |
| 3 | 80 „ | 3,80 | 3 | 68,5 „ | 2,97 |
| 10 | 110 „ | 3,38 | 6 | 90,6 „ | 3,50 |

| Unter 760 mm Druck gesättigte Salzsäurelösung | | | Chlorwasserstofflösung, welche neben dem Hydrat existiren kann | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Temp. | Tension der Lösung | HCl in 1 Thl. Wasser | Temp. | Tension der Lösung | HCl gelöst in 1 Thl. Wasser |
| — 0° | | 0,842 | — 21° | 334 | 0,868 |
| — 10 | | 0,957 | — 19 | 580 | 0,926 |
| — 18 | 1057 mm | 0,983 | — 17,7 | 1078 | 1,014 |
| — 24 | 760 „ | 1,012 | | | |

| Specifische Gewichte (Wasser von 4° = 1) | | | Spec. Gew. einer unter 760 mm gesättigten Lösung von $SO_2$ | | |
|---|---|---|---|---|---|
| der festen Hydrate | | der Lösung neben dem Hydrat bei 0° | Temp. | $SO_2$ in 1 Thl. Wasser gelöst | Spec. Gew. |
| $SO_2 . 7 H_2O$ | 1,21 | 1,046 | 0° | 0,236 | 1,099 |
| $Cl_2 . 8 H_2O$ | 1,23 | 1,002 | 5 | 0,198 | 1,076 |
| $Br_2 . 10 H_2O$ | 1,49 | 1,018 | 10 | 0,164 | 1,065 |
| $HCl . 2 H_2O$ | 1,46 | — | 20 | 0,104 | 1,041 |

Gefrierpunkte.

| Gas | Gas gelöst in 100 Thl. Wasser | Gefrierpunkt |
|---|---|---|
| $SO_2$ . . . . . | 9,48 | — 3,1° |
| $Cl_2$ . . . . . | 0,39 | — 0,19 |
| $Br_2$ . . . . . | 3,02 | — 0,37 |
| HCl . . . . . | 14,07 | — 23,0 |

J. Habermann (1) hat Seine (2) Untersuchungen über *basische Salze* durch die Darstellung der *basischen Sulfate, Nitrate und Chloride des Kupfers, Kobalts, Nickels, Zinks und Cadmiums* vervollständigt. Im Allgemeinen wurde in der Weise verfahren, daſs eine concentrirte Lösung des neutralen Salzes in einem Becherglas zum Sieden erhitzt, und in die kochende Lösung sehr stark verdünnte Ammoniaklösung unter fleiſsigem Umrühren so lange eingetröpfelt wurde, als ein Niederschlag entstand. Die sich zuerst ausscheidenden Antheile des Niederschlages wurden in der Regel beseitigt und die Fällung in der Art zu Ende geführt, daſs von Zeit zu Zeit filtrirte Proben der Flüssigkeit auf das Verhalten gegen Ammoniaklösung geprüft und danach die Fortsetzung der Arbeit geregelt wurde.

Nach beendigter Fällung und vollständigem Erkalten wurde das basische Salz durch Decantiren gewaschen, mittelst der Saugpumpe gut abgesaugt und unter einer Glocke über gebranntem Kalk getrocknet. Die basischen Salze zeigen die für

(1) Monatsh. Chem. 5, 432; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 90, 261. — (2) JB. f. 1883, 396; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 88, 586.

die betreffenden Metalle charakteristischen Färbungen, manche zeigen unter dem Mikroskop deutlich, andere nur undeutlich krystallinische Structur; die lufttrockenen Salze verlieren sämmtlich bei höherer Temperatur Wasser. Die Temperatur, bei welcher vollständige Entwässerung eintritt, ist im allgemeinen eine hohe. Die bei den gefärbten Verbindungen hinterbleibenden Rückstände sind schwarz und repräsentiren gegenüber den ursprünglichen Verbindungen die Anhydrosalze. Das *basische Kupfersulfat* (1) hat nach Ihm die Zusammensetzung $7 CuO . 2 SO_3 . 6 H_2O$ und ist ein feinkörniges bläulichgrünes Pulver von undeutlich krystallinischer Structur. Bei 280 bis 290° beginnt es mifsfarbig zu werden, bei 320 wird es unschön dunkelgrün, bei dunkler Rothgluth schwarz und entspricht es sodann der wasserfreien Verbindung $7 CuO . 2 SO_3$. Das *basische Kupfernitrat* $4 CuO . N_2O_5 . 3 H_2O$, ein hellblauer Niederschlag ohne erkennbare krystallinische Structur, wird beim Kochen mit Wasser zuerst mifsfarbig, grau und endlich schwarz. *Basisches Kupferchlorid* (*Kupferoxychlorid*) $CuCl_2 . 3 CuO . 3^1/_2 H_2O$, bläulichgrünes Pulver, welches sich unter Wasser ohne Veränderung aufbewahren läfst, stimmt in seiner Zusammensetzung mit dem von Reindel (2) mittelst Kupfervitriol, Kochsalz und Ammoniak dargestellten Präparat, sowie mit dem *Atakamit* überein. — *Basisches Nickelsulfat* $7 NiO . 7 H_2O . SO_3 . 3 H_2O$, ein gelblichgrünes Pulver, ist in Wasser fast unlöslich, zieht begierig Kohlensäure an und schwärzt sich beim Erhitzen. *Basisches Nickelnitrat* $8 NiO . 2 N_2O_5 . 5 H_2O$, eine hellweifsgrüne bröckelige, in kaltem und heifsem Wasser vollständig unlösliche Masse, schwärzt sich beim Erhitzen viel leichter als das Sulfat. — *Basisches Kobaltsulfat* $5 CoO . SO_3 . 4 H_2O$, ein blauer flockiger Niederschlag, nach dem Trocknen eine weniger satt und schön gefärbte Verbindung bildend, in Wasser äufserst wenig löslich, geht zwischen 288 und 292° in das braunschwarze Anhydrosalz $5 CoO, SO_3$ über.

(1) Vgl. Gmelin-Kraut, Handb. Bd. III, S. 626; Field, JB. f. 1862, 215; Casselmann, daselbst 1865, 272; Reindel, daselbst 1867, 303; Pickering, daselbst 1883, 396. — (2) JB. f. 1869, 281.

*Basisches Kobaltnitrat* (1) $4\,CoO\,.\,N_2O_5\,.\,6\,H_2O$, blauer, an der Luft durch Oxydation oberflächlich grün werdender Niederschlag. *Basisches Kobaltchlorid* $CoCl_2\,.\,3\,CoO\,.\,3^1/_2\,H_2O$, schön pfirsichblüthrother Niederschlag, in Wasser äufserst wenig löslich. — *Basisches Zinksulfat* $4\,ZnO\,.\,3H_2O\,.\,SO_3\,.\,2\,H_2O$ (2), blendend weifses, unter dem Mikroskop deutlich krystallinisch erscheinendes Pulver, in Wasser kaum löslich. *Basisches Zinknitrat* $5\,ZnO\,.\,N_2O_5\,.\,5^1/_2\,H_2O$, rein weifs, deutlich krystallinisch, in kaltem Wasser unlöslich, in heifsem soweit löslich, dafs man durch Schwefelammonium Zink nachzuweisen vermag. *Basisches Zinkchlorid* $2\,ZnCl_2\,.\,9\,ZnO\,.\,12\,H_2O$, rein weifses Pulver, in kaltem wie kochendem Wasser so gut wie unlöslich. — *Basisches Cadmiumsulfat* $2\,CdO\,.\,SO_3\,.\,H_2O$, weifs, mit einem gelben Stich, sehr deutlich krystallinisch, nur in heifsem Wasser ein wenig löslich. *Basisches Cadmiumnitrat* $12\,CdO\,.\,N_2O_5\,.\,11\,H_2O$, weifse Flocken, sehr schwer, doch reichlicher in Wasser löslich als das Sulfat. *Basisches Cadmiumchlorid* $CdO\,.\,CdCl_2\,.\,H_2O$, krystallinische Flocken von rein weifser Farbe; seine Löslichkeitsverhältnisse sind durchaus dem Sulfat ähnlich.

---

## Metalloïde.

E. J. Mills (3) hat vermittelst einer für die Bestimmung des Siedepunkts der Paraffine gegebenen Gleichung auch den *Siedepunkt des Wasserstoffs* zu ungefähr $-215^0$ berechnet, was mit den von Olszewski (4) gemachten Angaben sehr gut übereinstimmt.

S. v. Wroblewski (5) hat in einem besonders dazu construirten Apparat *Wasserstoff* auf 100 atm comprimirt und durch flüssigen Sauerstoff abgekühlt. Bei der plötzlichen Verminde-

(1) Vgl. Winkelblech, Ann. Chem. 13, 155. — (2) Vgl. Gmelin-Kraut, Handb. 3, S. 21 u. 22. — (3) Chem. News 50, 179. — (4) Dieser JB. S. 323 u. 327. — (5) Compt. rend. 98, 149, 304; Berl. Acad. Ber. 1884, 61.

rung des Drucks auf den der Atmosphäre wurde in der Röhre ein Aufkochen beobachtet, welches ganz analog demjenigen war, welches Cailletet (1) bei Seinen Versuchen mit Sauerstoff beobachtet hatte. Die Erscheinung fand auch in einer gewissen Entfernung vom Boden der Röhre statt, nur dauerte sie viel weniger lange und war überhaupt schwierig wahrzunehmen. Da die von Cailletet und Hautefeuille (2) ermittelte Dichte des flüssigen Sauerstoffs bei Gegenwart einer Flüssigkeit, welche keine chemische Wirkung ausübt, gleich 0,89 in Uebereinstimmung mit Seinen directen Messungen sich befindet, so hält Er auch die von den Genannten für den flüssigen Wasserstoff ermittelte Dichte 0,033 nicht für sehr entfernt von der Wirklichkeit. Anderseits erreicht der gasförmige Wasserstoff diese Dichte bei niederer Temperatur unter wenig beträchtlichem Druck; daher die optische Schwierigkeit, die flüssigen von den gasförmigen Theilen des Wasserstoffs zu unterscheiden. — Debray (3) und Cailletet (4) machten dazu die Bemerkung, daſs die Verflüssigung des Wasserstoffs von Letzterem schon angekündigt worden sei.

K. Olszewski (5) konnte unter den obigen, von Wroblewski angegebenen Bedingungen noch keine *Verflüssigung des Wasserstoffs* wahrnehmen. Auch als Er den Wasserstoff mittelst verflüssigter Luft, die Er zuerst unter gewöhnlichem Atmosphärendruck, dann im Vacuum verdampfen lieſs, abkühlte, lieſs sich weder unter einem Druck von 100 atm noch nach plötzlichem Aufheben des Drucks eine Verflüssigung des Wasserstoffs beobachten. Der feste Anflug, den Er früher beim raschen Verdampfen des Sauerstoffs wahrnahm, rührt nach Ihm von Kohlensäure und Wasser her, welche durch Oxydation der Lederdichtung seines Compressionsapparates entstanden sind. Bei späteren Versuchen, bei welchen Er den Wasserstoff auf 190 atm comprimirte und ihn durch ins Vacuum verdampfenden Sauerstoff abkühlte, konnte Er zwar keinen Meniscus be-

(1) JB. f. 1882, 117. — (2) JB. f. 1881, 46. — (3) Compt. rend. 98, 149. (4) Daselbst 98, 805. — (5) Daselbst 98, 365.

obachten, aber beim plötzlichen Nachlassen des Drucks ein augenblickliches Aufkochen in der Wasserstoffröhre wahrnehmen, wobei kleine farblose durchsichtige Tröpfchen an den oberen Theil der Röhre geschleudert wurden. Er schliefst daraus, dafs auch die Temperatur des im Vacuum siedenden Sauerstoffs ebensowenig hinreicht, den Wasserstoff selbst unter einem beträchtlichen Druck zu verflüssigen, als die Temperatur des unter gewöhnlichem Druck siedenden Aethylens genügt, um Sauerstoff im flüssigen Zustande zu erhalten.

Derselbe (1) machte weitere Angaben über die *Verflüssigung des Wasserstoffs* sowie die *Erstarrung des Stickstoffs.* Der flüssige Sauerstoff siedet (mittelst eines *Wasserstoffthermometers* bestimmt) unter gewöhnlichem Druck bei —181°; läfst man ihn ins Vacuum unter 6 mm Druck verdampfen, so kann man eine Temperatur von —198° erzielen. Da diese Temperatur noch oberhalb der kritischen Temperatur des Wasserstoffs liegt, so hat Er versucht durch verdampfenden Stickstoff die Verflüssigung des Wasserstoffs herbeizuführen. Die Darstellung von flüssigem Stickstoff mittelst siedenden Aethylens ist viel schwieriger und gelingt erst unter einem Druck von 60 atm und Abkühlung auf —142° (Verdampfen von flüssigem Aethylen ins Vacuum), jedoch ohne dafs ein Meniscus sichtbar wird. Vermindert man den Druck auf 35 atm, so beginnt der Stickstoff mit solcher Heftigkeit zu sieden, dafs er weifs und undurchsichtig erscheint. Hält man den Druck bei diesem Punkt, so hört der Stickstoff auf zu sieden, klärt sich und läfst jetzt deutlich einen Meniscus erkennen. Der flüssige Stickstoff (etwa 3 bis 4 ccm) bewahrt diesen Zustand ziemlich lange, verdampft ganz allmählich unter Erhöhung des Drucks bis auf 39,2 atm, bei welchem der Meniscus vollständig verschwunden ist, so dafs man den Druck 39,2 atm als den kritischen Druck des Stickstoffs betrachten kann. Wenn der flüssige Stickstoff auf gewöhnlichen Atmosphärendruck reducirt wird, so verdampft er zuerst sehr rasch, dann, wenn noch etwas weniger als die Hälfte übrig ist, langsamer.

(1) Compt. rend. 98, 913.

Dabei bleibt die Flüssigkeit vollkommen klar und zeigt keine Spur von den Krystallen, welche Wroblewski (1) beobachten konnte. Das Gefrieren des Stickstoffs fand auch nicht statt, wenn die Verdampfung im Vacuum vorgenommen wurde. Als mittelst des verdampfenden Stickstoffs die mit Wasserstoff gefüllte Röhre abgekühlt wurde und der Druck des Wasserstoffs von 160 atm auf 40 atm sank, sah Er den Wasserstoff sich zu einer farblosen Flüssigkeit condensiren, welche in der Röhre emporgeschleudert wurde und wieder an den Wänden herabfloſs. Einen Augenblick nachher bedeckte sich die äuſsere Fläche dieser Röhre in dem von dem gasförmigen Stickstoff umgebenen Theil mit einer weiſsen undurchsichtigen Schicht, und in der vom flüssigen Stickstoff noch berührten Partie mit einer festen halb durchsichtigen Eismasse, welche nur fest gewordener Stickstoff sein konnte, hervorgerufen durch die beim Verdampfen des Wasserstoffs erzeugte auſsergewöhnlich niedere Temperatur.

S. v. Wroblewski und K. Olszewski haben Ihre (2) Untersuchungen über die *Verflüssigung des Sauerstoffs, Stickstoffs und Kohlenoxyds* auch an anderem Ort (3) veröffentlicht. Das gleiche gilt (4) von der Abhandlung S. v. Wroblewski's (5) über die Dichte des *flüssigen Sauerstoffs.*

J. Dewar (6) beschrieb einen einfachen Apparat zur *Verflüssigung des Sauerstoffs und der Luft*, dessen einzelne Details sich ohne Abbildung nicht wiedergeben lassen. Statt des schwer zu beschaffenden flüssigen Aethylens bedient Er sich des flüssigen, oder noch besser des durch rasches Verdampfen im Vacuum erstarrten Stickoxyduls, mit welchem man auch eine noch unterhalb der kritischen Temperatur des Sauerstoffs liegende Temperaturerniedrigung hervorbringen kann. Angesichts der beiden Abhandlungen von Cailletet und Wroblewski (7) über den Gebrauch des Sumpfgases als Kälte erzeugendes Mittel

(1) JB. f. 1888, 76. — (2) JB. f. 1888, 75. — (3) Ann. chim. phys. [6] **1**, 112. — (4) Daselbst [6] **2**, 309. — (5) JB. f. 1888, 75. — (6) Phil. Mag. [5] **18**, 210. — (7) Dieser JB. S. 330.

machte Er darauf aufmerksam, daſs Er schon im Jahre 1883 in der Zeitschrift „Nature" das verflüssigte Sumpfgas zu diesem Zweck empfohlen habe. Er stellt bei dieser Gelegenheit die kritische Temperatur und den Druck einer gröſseren Anzahl gasförmiger Verbindungen zusammen, von welchen die Werthe für Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Methan und Aethan neu sind.

| | Kritische Temperatur T | Kritischer Druck P | $\frac{270 + T}{P}$ |
|---|---|---|---|
| Ammoniak | + 130,0 | 115,0 | 3,5 |
| Schwefelwasserstoff | + 100,2 | 92,0 | 4,0 |
| Methan | — 99,5 | 50,0 | 3,5 |
| Aethan | + 35,0 | 45,2 | 6,8. |

K. Olszewski (1) hat ferner kritische Temperatur und Druck der *Luft* bestimmt. Comprimirt man bei —142° bis —150° Luft unter einem Druck von 50 atm, so bemerkt man noch keinen Meniscus, indem dieser Druck höher ist als der kritische Druck der Luft. Erniedrigt man jedoch jetzt langsam den Druck auf 37,6 atm, so wird das Aufkochen der Luft sichtbar und der Meniscus erscheint. Dieser Druck ist jedoch etwas niedriger als der kritische Druck. Läſst man die Temperatur steigen, so wächst auch der Druck und bei 39 atm verschwindet der Meniscus vollständig. Der Druck, unter welchem der Meniscus verschwindet, ist jedoch nicht so constant als der, unter welchem man das Aufkochen beobachtet. Folgendes sind die für Luft beobachteten Resultate :

| Druck | Temperatur | Druck | Temperatur |
|---|---|---|---|
| 39,0 atm | — 140° | 12,5 atm | — 160,5° |
| 33,0 „ | — 142 | 6,8 „ | — 169 |
| 27,5 „ | — 146 | 4,0 „ | — 176 |
| 20,0 „ | — 152 | 1 „ | — 191,4 |
| 14,0 „ | — 158,5 | Vacuum | — 205 |

Es ist jedoch möglich, daſs die Temperatur der in das Vacuum verdampfenden Luft noch etwas niederer ist, was auch für den Sauerstoff (—198°) und für den Stickstoff (—213°) angenommen werden kann.

(1) Compt. rend. **99**, 184.

In einer späteren Mittheilung machte Er (1) Angaben über den *Siedepunkt des Stickstoffs und Aethylens* unter schwachen Drucken, sowie über den *kritischen Druck* und die *Temperatur* des *Stickstoffs*. Bei der niedersten Temperatur, die Er mit Hülfe von flüssigem Aethylen hervorzubringen vermochte (—142°), hat dasselbe noch eine beträchtliche Tension (24 mm). Es ist Ihm nun seitdem gelungen diesen Druck bis auf 10 mm zu reduciren und dadurch eine Erniedrigung der Temperatur bis auf —150° herbeizuführen. Er hat bei dieser Gelegenheit auch die Beziehung zwischen Temperatur und Dampfspannung des Aethylens ermittelt.

| Druck in mm [1]) | Temperatur [2]) des Aethylens | Druck in mm | Temperatur |
|---|---|---|---|
| 750 | — 103° | 107 | — 126° |
| 546 | — 105 | 71 | — 129,7 |
| 441 | — 108 | 56 | — 132 |
| 346 | — 111 | 31 | — 139 |
| 246 | — 115,5 | 12 | — 148 |
| 146 | — 122 | 9,8 | — 150,4 |

[1]) Mittelst eines Quecksilbermanometers ermittelt. — [2]) Durch ein Wasserstoffthermometer bestimmt.

Die Verflüssigung einiger Cubikcentimeter Stickstoff bietet keine Schwierigkeiten, denn die Temperatur —150° reicht hin, um alle Gase mit Ausnahme des Wasserstoffs zu verflüssigen. Die frühere Angabe, der kritische Druck des Stickstoff sei 39 atm, bedarf einer kleinen Correction. Kühlt man den Stickstoff auf —142° ab und erhöht den Druck auf 60° atm, so sieht man noch keinen Meniscus, weil diese Temperatur noch oberhalb der kritischen Temperatur liegt. Verringert man aber langsam den Druck, so erniedrigt sich die Temperatur auch um einige Grade, und bei einem Druck von 33 atm bemerkt man ein Aufkochen des Stickstoffs und der Meniscus erscheint. Die Temperatur des Stickstoffs war unter diesen Bedingungen —146°. Verringert man noch weiter den Druck, so siedet der

(1) Compt. rend. 99, 133.

Stickstoff und das Thermometer zeigt dann die folgenden Temperaturgrade :

| | |
|---|---|
| 33 atm (kritischer Punkt) | — 146° (kritische Temperatur), |
| 31 „ | — 148,2 |
| 17 „ | — 160,5 |
| 1 „ | — 194,4 |
| Vacuum | — 213 |

Die Temperatur — 213° ist daher diejenige, welche Er (1) bei Seinen früheren Versuchen über die Verflüssigung des Wasserstoffs erreicht hat. — Die Angaben ferner von Wroblewski (2) über die Verflüssigung des *Wasserstoffs* konnte Er nicht bestätigen. Bei der Temperatur des unter plötzlichem Nachlafs des Drucks von 100 atm auf 1 atm siedenden Sauerstoffs, unter welchen Bedingungen Wroblewski experimentirte, findet keine Verflüssigung des Wasserstoffs statt. Erst beim Verdampfenlassen des auf 190 atm comprimirten Sauerstoffs in das Vacuum, wodurch die Temperatur um weitere 17° sich erniedrigt, konnten die ersten Spuren einer Verflüssigung wahrgenommen werden. Bei Seinen letzten Versuchen hat Er eine Temperatur von —213°, d. h. eine um 32° niedrigere als Wroblewski, angewandt und hierbei den Wasserstoff als eine durchsichtige farblose Flüssigkeit erhalten, während Pictet (3) den flüssigen Wasserstoff als stahlblauen Strahl gewonnen haben will. Seine Versuche ergeben jedoch in Uebereinstimmung mit denen von Cailletet und Hautefeuille (4) eine farblose, nicht metallisch aussehende Flüssigkeit für Wasserstoff. Dieser ist somit kein Metall, wie man bisher vermuthet hatte. Die Angaben Wroblewski's, dafs unter den von Diesem eingehaltenen Bedingungen der Stickstoff erstarre, konnte Er auch nicht bestätigen. Vielmehr zieht Er die Genauigkeit der von Wroblewski angewandten Methode der Temperaturmessung mittelst eines Thermoelements in Zweifel.

(1) Dieser JB. S. 323. — (2) Dieser JB. S. 321. — (3) JB. f. 1878, 42. — (4) Daselbst 1881, 46.

S. v. Wroblewski (1) hat mittelst eines Elektrothermometers, welcher mit einem Wasserstoffthermometer verglichen war und welcher selbst sehr plötzliche und kurz dauernde Temperaturänderungen zu bestimmen gestattete, die Siedetemperatur des *flüssigen Sauerstoffs*, *der Luft*, *des Stickstoffs* und *des Kohlenoxyds* ermittelt. Der Siedepunkt des flüssigen Sauerstoffs ist —184° C. Verglichen mit den schon früher von Ihm veröffentlichten Zahlen erhält man die Gesammtcurve der Verflüssigung des Sauerstoffs :

| Temperatur | Druck | | Temperatur | Druck |
|---|---|---|---|---|
| — 118 | 50 atm | (kritischer Punkt) | — 134,8 | 23,18 atm |
| — 129,6 | 27,02 „ | „ | — 135,8 | 22,2 „ |
| — 131,6 | 25,85 „ | „ | — 184 | 1 „ |
| — 133,4 | 24,40 „ | „ | | |

Der Siedepunkt der Luft ist —192,2°, des Stickstoffs —193,1° (berechnet —194,3°), des Kohlenoxyds —193°; beobachtet wurde für ein 6 Proc. Kohlensäure enthaltendes Kohlenoxyd —186°. Verdampft man diese Gase im Vacuum, so läfst sich die Temperatur bis auf einige Grade unter —200° herunterdrücken. Den Wasserstoff konnte Er bis jetzt nur im dynamisch-flüssigen Zustande erhalten, durch Anwendung des Wasserstoffs selbst als Kältemittel hofft Er ihn jedoch auch im statisch-flüssigen Zustand zu erhalten. Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dafs unter diesen Gasen die atmosphärische *Luft* das Kältemittel der Zukunft sein wird. Man hat nicht nöthig, sie vorher zu bereiten und sie erzeugt fast die gröfste Kälte.

Derselbe (2) bedient sich des *siedenden Sauerstoffs als Kältemittel*. In gröfserer Menge verflüssigt und durch plötzliche Aufhebung des Drucks zum gewaltsamen Sieden gebracht, erstarrt der Sauerstoff nicht wie die flüssige Kohlensäure. Er läfst aber sowohl auf dem Boden des Gefäfses, in welchem er enthalten war, wie auf dem abzukühlenden Gegenstand, einen krystallinischen Niederschlag zurück, von dem

(1) Compt. rend. **98**, 982. — (2) Monatsh. Chem. **5**, 47; J. pr. Chem. [2] **30**, 95 (Ausz.).

übrigens erst durch weitere Versuche entschieden werden soll, ob dieser Niederschlag aus Sauerstoffkrystallen allein besteht, oder ob er zum Theil oder gänzlich von möglichen Verunreinigungen des aus chemisch reinem Kaliumchlorat und Braunstein dargestellten Gases herrührt (1). Dieser Niederschlag verschwindet, sobald die Temperatur etwas zu steigen beginnt, und ist, wenn der abzukühlende Gegenstand z. B. aus einer Glasröhre besteht, für den Beobachter sehr störend. Der zweite Umstand, der die Anwendung des flüssigen Sauerstoffs sehr schwierig macht, ist die Nothwendigkeit, mit ihm in verschlossenen, sehr starken Gefäfsen zu experimentiren. Es ist Ihm bis jetzt noch nicht gelungen denselben im Zustand einer statischen Flüssigkeit unter dem Druck einer Atmosphäre zu erhalten. Man mufs daher die zur Abkühlung bestimmten Gegenstände in die Apparate hineinsetzen, in welchen die Verflüssigung resp. Ansammlung des flüssigen Sauerstoffs stattfindet, und man kann nur von der Kälte Nutzen ziehen, die in dem Augenblicke erzeugt wird, in welchem die ganze, den abzukühlenden Gegenstand umgebende Masse des Sauerstoffs durch plötzliche Aufhebung des Drucks in gewaltsames Sieden geräth. Da nun diese Apparate nothwendigerweise zum Theil aus Glas bestehen, so ist die beständige Gefahr einer von Zeit zu Zeit stattfindenden starken Explosion für den Beobachter ferner vorhanden. Die Hauptschwierigkeit für das Gelingen der Versuche besteht jedoch in der zu kurzen Dauer des Siedens bezw. der hervorgebrachten Abkühlung. Zur Bestimmung der Temperatur des siedenden Sauerstoffs bedient Er sich einer thermoelektrischen Mefsmethode, welche mit den Angaben eines Wasserstoffthermometers zwischen + 100 und — 130° verglichen war. Die Natur der Function, welche diesen Zusammenhang darstellt, gestattet als erste Näherung —186° für die Temperatur des unter obigen Bedingungen siedenden *Sauerstoffs* festzusetzen. Bis jetzt wurde dieser Kälte nur *Stickstoff* ausgesetzt. Comprimirt in einer Glasröhre, abgekühlt im Strome des siedenden

(1) Vgl. Olszewski, diesen JB. S. 322.

Sauerstoffs und gleich nachher expandirt, erstarrt dieses Gas und fällt als Schneeflocken nieder, welche aus Krystallen von bemerkenswerther Gröſse bestehen.

L. Cailletet (1) wies die von Wroblewski (2) bestrittene Priorität der Anwendung von flüssigem *Aethylen* und *Methan* (3) als Kälte erzeugende Mittel durch die Verlesung eines von Ihm bei der französischen Academie am 12. December 1881 deponirten versiegelten Couverts nach (4).

A. R. Leeds (5) gab eine historisch-kritische Uebersicht über die seit 1879 gemachten Fortschritte in der Erkenntniſs des Wesens des *Ozons* und *Wasserstoffhyperoxyds*, sowie eine vollständige Zusammenstellung der Litteratur über diese beiden Körper seit dieser Zeit (6).

J. Remsen und E. H. Keiser (7) haben Ihre (8) Versuche, die Unmöglichkeit *Kohlenoxyd* durch *activen Sauerstoff* zu Kohlensäure zu oxydiren, auch anderweitig veröffentlicht.

E. Baumann (9) erwiderte unter ausführlicher Wiedergabe der bei Seinen (10) früheren Versuchen eingehaltenen Bedingungen, daſs bei denselben die gebildete Kohlensäure sich nicht auf einen Kohlenstoffgehalt des Phosphors zurückführen lasse, denn bei einem 96 Stunden dauernden Controlversuch wurde in dem vorgelegten Barytwasser nur eine Trübung wahrgenommen, die überdieſs nicht durch kohlensaures, sondern durch phosphorsaures resp. phosphorigsaures Baryum veranlaſst war, während beim Eintreten von *Kohlenoxyd* in den Apparat schon nach 15 Stunden das eine Mal 163,2, das andere Mal 289,2 mg Baryumcarbonat sich krystallinisch abgesetzt hatten.

E. Mulder (11) beschrieb ein *Ozonometer* für elektrische Ausströmung (ozonomètre à éffluve), welches sich für wissenschaftliche Beobachtungen sowohl, als auch für Vorlesungszwecke eignet.

(1) Compt. rend. **99**, 218. — (2) Daselbst **98**, 1565. — (3) Vgl. Dewar, diesen JB. S. 324. — (4) Vgl. JB. f. 1882, 117. — (5) Ann. of New-York Academy of Sciences **3**, 137; Chem. News **50**, 215. — (6) Vgl. JB. f. 1880, 247. — (7) Ber. 1884, 83; Chem. News **49**, 142. — (8) JB. f. 1883, 276. — (9) Ber. 1884, 283. — (10) JB. f. 1881, 156; f. 1883, 274. — (11) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **3**, 137.

Er hat begonnen, mittelst desselben ausgedehntere Versuche über die Zersetzungsgeschwindigkeit des *Ozons* anzustellen und kommt zu dem Resultat, daſs wenn g die Geschwindigkeit der Zersetzung eines Gemenges von Ozon und gewöhnlichem Sauerstoff in einem beliebigen Volumen bedeutet, dieselbe ausgedrückt wird durch m. g, wenn, gleiche Bedingungen vorausgesetzt, die Anzahl der Moleküle m mal gröſser ist.

Nach genauen Versuchen von L. Ricciardi (1) findet die von O. Silvestri (2) beobachtete, im Dunkeln und bei Gegenwart von Wasser vor sich gehende freiwillige Verbindung der Bestandtheile des elektrolytisch entwickelten *Knallgases* nicht statt.

K. Thümmel (3) fand, daſs der *Chlorkalk* der Apotheken im Durchschnitt ca. 30 Proc. wirksames Chlor enthält, und daſs die Zersetzung des Chlorkalks relativ langsamer in kühlen, wenn auch feuchten Räumen, rascher bei wärmerer Temperatur und trockener Luft stattfindet, sowie daſs die gröſste Menge der *unterchlorigen Säure* in verschlossenen Gefäſsen zu Chlorsäure umgesetzt wird.

E. Dreyfuſs (4) besprach die verschiedenen Ansichten, welche über die *Constitution des Chlorkalks* aufgestellt wurden, und kam zu der Ansicht, daſs die von Stahlschmidt (5) aufgestellte Formel Ca(OCl, OH) von allen Hypothesen die einzige sei, welche in rationeller Weise die Anwesenheit des freien Kalkhydrats im Chlorkalk erkläre. Daſs die von dieser Formel geforderte Menge an wirksamem Chlor (39,01 Proc.) in manchem hochgrädigen Chlorkalk überschritten wird, erklärt sich durch die gröſsere Feuchtigkeit des angewandten Kalks bezw. Chlors, durch welche eine Zersetzung der Verbindung Ca(OCl, OH) in $Ca(OH)_2$ und $Ca(OCl)_2$ stattfindet, von denen das Kalkhydrat wieder fähig ist, aufs neue Chlor aufzunehmen.

(1) Gazz. chim. ital. **14**, 20. — (2) Giornale del Gabinetto Letterario dell' Academia Givenia 1868, Nuova Serie **5**, 1, dispensa 1 u. 2, p. 51. — (3) Arch. Pharm. [3] **22**, 20. — (4) Bull. soc. chim. [2] **41**, 600. — (5) JB. f. 1875, 197; f. 1876, 234.

Während bei ganz trockenem Kalkhydrat und Chlor die gegenseitige Einwirkung nach der Gleichung: $3\,Ca(OH)_2 + 4\,Cl = 2\,Ca(OCl, OH) + CaCl_2 + 2\,H_2O$ erfolgt, ist bei überschüssigem Wasser eine solche entsprechend der Gleichung: $2\,Ca(OH)_2 + 4\,Cl = Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2\,H_2O$ nachzuweisen. Nach dieser Hypothese besteht somit der Chlorkalk wesentlich aus der Verbindung $Ca(OCl, OH)$ und Chlorcalcium, welchem in Folge einer secundären Reaction noch wechselnde Mengen von Calciumhypochlorit $Ca(OCl)_2$ beigemischt sein können. Gegen diese Ansicht sind besonders von Lunge und Schäppi (1) Einwände erhoben worden. Die Genannten stützen dieselben auf die von Ihnen gemachten Versuche, nach welchen trockene Kohlensäure bei 55 bis 100° fast alles Chlor aus dem Chlorkalk auszutreiben vermag, sowie auf eine von Odling gemachte Beobachtung, dafs Alkohol dem Chlorkalk kein Chlorcalcium zu entziehen vermag. Diese letztere Beobachtung ist jedoch nicht richtig, indem durch Alkohol eine sehr beträchtliche Menge von Chlorcalcium aufgenommen wird. Auch die nahezu vollständige Austreibung des Chlors im Kohlensäurestrom, welche Lunge und Schäppi beobachteten und welche Sie als mit der Existenz von Chlorcalcium im Chlorkalk unvereinbar gehalten hatten, findet durch die von Dreyfufs beobachtete Thatsache, dafs ein Gemenge von Unterchlorigsäuregas und Kohlensäure reines Chlorcalcium fast vollständig unter Bildung von kohlensaurem Kalk und freiem Chlor zu zersetzen vermag, seine einfache Erklärung. Um schliefslich zu beweisen, dafs das Kalkhydrat wirklich einen constituirenden Bestandtheil des Chlorkalkes ausmache, hat Er den Chlorkalk durch Ammoniak unter Zusatz von Alkohol zersetzt und den als Chlorcalcium in Lösung gegangenen Theil ermittelt; derselbe beträgt genau die Hälfte von dem im Chlorkalk enthaltenen Kalk und ist gleich derjenigen Menge von Chlorcalcium, welche man durch Glühen des Chlorkalks erhält. Diese beiden Zersetzungen vollziehen sich somit nach folgenden Gleichungen:

(1) JB. f. 1880, 1278.

$2[2(CaHClO_2) + CaCl_2] + 2NH_4OH = 2NH_4Cl + 3CaCl_2 + 3Ca(OH)_2 + O_4$ und $2[2(CaO_2ClH) + CaCl_2] + H_2O = 3CaCl_2 + 3Ca(OH)_2 + Cl_2 + O_2$. Da die Sättigung des Chlorkalks mit Ammoniak immer die Hälfte des nützlichen Kalks zur Abscheidung bringt (ein Resultat, welches unabhängig ist von der Menge Kalk, die durch Wasser gefällt wird und die je nachdem 8,1 bis 13 Proc. betragen kann), diese unveränderlichen Resultate aber nicht eintreten könnten, wenn das Kalkhydrat nur eine zufällige Beimengung wäre, so sprechen diese Beobachtungen mit großer Sicherheit zu Gunsten der Theorie, welche den überschüssigen Kalk als einen constituirenden Bestandtheil des Chlorkalks betrachtet. Die Zusammensetzung des Chlorkalks wird daher am richtigsten durch die Formel $2[Ca(OH, OCl)] . CaCl_2 . 2H_2O$ wiedergegeben.

K. Wehsarg (1) hat vergebens versucht das *Jodpentoxyd* trotz seiner positiven Bildungswärme aus den Elementen darzustellen. Weder beim Erhitzen von mit Joddampf beladenem Sauerstoff für sich, noch unter Zuhülfenahme von Platinschwamm oder Platinasbest konnte eine Vereinigung der beiden Elemente erzielt werden.

D. Gernez (2) hat Seine (3) Beobachtungen über das *Erstarren des Schwefels* fortgesetzt. Er beschreibt jetzt die Entwicklung perlmutterglänzender Schwefelkrystalle. Schmilzt man in einer eingetheilten U-Röhre von nicht über 2 mm Durchmesser Schwefel bei 160°, bringt sodann dieselbe in siedendes Wasser und läßt nun in dem einen Schenkel, entweder durch Reiben oder locales Erkalten oder durch Aussaat, perlmutterglänzende Blättchen entstehen, so kann man, ohne daß die Röhre verstopft würde, das Wachsen dieser Krystalle in diesem Schenkel bis auf eine Länge von 40 bis 50 mm verfolgen, da die Querausbildung derselben sehr langsam vor sich geht. Berührt man jetzt den überschmolzenen Schwefel, welcher die Krystalle umgiebt, mit etwas prismatischem Schwefel, so sieht man prismatische Krystalle anschießen, welche sich mit großer

(1) Ber. 1884, 2896. — (2) Compt. rend. 98, 144. — (3) JB. f. 1883, 284.

Schnelligkeit in der von den perlmutterglänzenden Krystallen eingenommenen Region ausbilden, später in den anderen Schenkel gelangen, woselbst dann aber viel langsamer das Erstarren des noch vollkommen flüssigen Schwefels stattfindet. Wenn in dem letzteren Schenkel die Erstarrungsdauer einer 10 mm langen Schicht 5 bis 25 Sec. beträgt, ist höchstens eine Secunde zum Erstarren der gleich langen Schicht in dem die perlmutterglänzenden Krystalle enthaltenden Schenkel erforderlich. Da die Geschwindigkeit des Erstarrens unabhängig von dem Durchmesser der Röhre ist, so kann man die Verschiedenheit der zwei Erstarrungsgeschwindigkeiten nicht darauf zurückführen, daſs in dem Schenkel, in welchem sich die perlmutterglänzenden Blättchen ausgeschieden haben, eine Verminderung des Durchmessers stattgefunden hat. Die Entwicklung dieser perlmutterglänzenden Krystalle ist überhaupt sehr verschieden von der der anderen beiden Formen. Während die Octaëder und die Prismen auf Kosten der umgebenden Flüssigkeit sich vergröſsern und diese schlieſslich ganz, je nach der Natur des Kernes, in Octaëder oder Prismen umwandeln, wachsen die perlmutterglänzenden Blättchen in dem umgebenden geschmolzenen Schwefel wie Krystalle in einer nur wenig übersättigten Lösung. Daraus läſst sich entnehmen, daſs durch die Wirkung der Wärme der Schwefel *zum Theil* in eine *allotropische Modification* übergeführt ist, welche in dem noch nicht veränderten geschmolzenen Schwefel löslich ist. Nach Ausscheidung der perlmutterglänzenden Blättchen, dieser durch die Wärme entstandenen Modification, verhält sich der noch flüssig bleibende Schwefel, als wenn derselbe nur kurz und wenig hoch erhitzt worden wäre, was sich namentlich auch durch das rasche und constante Erstarren zu erkennen giebt.

In einer zweiten Mittheilung bespricht Er (1) den gegen 110° stattfindenden Uebergang des *octaëdrischen Schwefels* in den *prismatischen Schwefel*. Er weist darauf hin, daſs dieses Verhalten im Widerspruch steht mit der von Ihm gemachten Be-

(1) Compt. rend. **99**, 810.

obachtung, daſs schon einige zehntel Grade unterhalb des Schmelzpunkts des octaedrischen Schwefels der überschmolzene Schwefel durch Einsäen von Kryställchen des octaëdrischen Schwefels in den letzteren Formen erstarrt, und zeigt dann weiter, daſs diese Umwandlung nur mit Hülfe einer der Beobachtung entgangenen Berührung mit einem Partikelchen von prismatischem Schwefel stattfinden kann. Wenn man den octaëdrischen Schwefel unter den nöthigen Vorsichtsmaſsregeln erhitzt, so kann man die Temperatur bis zum Schmelzpunkt steigern, ohne daſs eine Umwandlung in prismatischen Schwefel stattfindet. Die Wärme allein ist daher nicht im Stande, diese Umwandlung herbeizuführen. Wenn man aber den octaëdrischen Schwefel mit einem Stückchen des prismatischen berührt, so sieht man von dem Berührungspunkt aus die Umwandlung sich nach und nach vollziehen. Nach Seinen Beobachtungen findet diese Umwandlung zwischen etwa 98° und dem Schmelzpunkt des octaëdrischen Schwefels statt. Er bezeichnet diese Erscheinung als krystallinische *Ueberhitzung* (surchauffe cristalline) des Schwefels.

Wie Er ferner (1) ausführt ist die untere Temperaturgrenze, bei welcher diese Umwandlung noch stattfinden kann, etwas verschieden je nach der Abstammung des octaëdrischen Schwefels. Die Octaëder, welche aus bei niederer Temperatur (bis 127°) geschmolzenem *Schwefel* und bei einer unterhalb der zur Umwandlung des Schwefels nöthigen Temperatur (etwa 88°) entstanden sind, zeigen die Umwandlung noch nicht bei 97,2°, dagegen schon bei 97,6°. Die bei 108° entstandenen und aus höher (über 129°) erhitztem Schwefel herrührenden Krystalle wandeln sich bei 97,8° noch nicht um, dagegen sicher bei 98,4°. Diese Umwandlung vollzieht sich mit einer vollkommenen Regelmäſsigkeit unter gleichen Verhältnissen; sie ist um so kürzer, je höher die Temperatur. Nimmt man als Maſs die Dauer der Umwandlung einer 10 mm langen Schicht, so ergiebt sich dieser Einfluſs aus folgender Tabelle :

(1) Compt. rend. 98, 915; Ann. chim. phys. [6] 8, 266.

| Temperatur der Umwandlung | 100,9° | 105,6 | 106,5 | 107,8 | 108,9 | 111,2 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Zeitdauer für 10 mm | 10'40" | 2'46" | 1'31" | 54,5" | 30" | 17,6" |

Der absolute Werth dieser Dauer hängt auch noch von der Temperatur ab, bei welcher die Octaëder gebildet sind; sie ist kürzer für die bei niederer Temperatur (10'25" für Octaëder bei 89,8°), länger für die bei höherer Temperatur gebildeten (35,11" für Octaëder bei 108°). Dagegen ist die Temperatur, bei welcher man den Schwefel vorher geschmolzen hat, von einem untergeordneten Einfluſs. Läſst man vorher in dem geschmolzenen Schwefel Prismen entstehen und erzeugt damit erst Octaëder, so findet man, daſs ebenso wie die Dauer der Krystallisation verlangsamt wird, auch die Umwandlung plötzlich eine langsamere wird, und diese beiden Zeiten erhalten schlieſslich einen constanten Werth, wenn man unter denselben Bedingungen fortfährt Octaëder zu erzeugen und dieselben umzuwandeln.

J. M. Ruys (1) hat die Zeitdauer bestimmt, welche der *prismatische Schwefel* zur Umwandlung in *rhombischen* bei sehr niederen Temperaturen bedarf. Seine Resultate sind in folgender Tabelle enthalten :

| Temperatur | Zeitdauer |
|---|---|
| — 36 bis — 15° | 12 Tage |
| — 31 bis — 8 | 10 „ |

während nach den Beobachtungen von Reicher (2) bei 40° nur 30 Minuten erforderlich sind.

Auch Maquenne (3) theilte Beobachtungen über die *Krystallisation* des *Schwefels* mit. Wenn derselbe unter 100°, sei es durch Ueberschmelzung, sei es aus Lösungen krystallisirt, so bildet er gewöhnlich rhombische Octaëder von 101°50'; manchmal hat man jedoch auch das Auftreten von Prismen beobachtet, deren Ursprung man dem Hinfallen einer Spur prismatischen Schwefels zugeschrieben hat. Aus einer Benzollösung krystallisirt der Schwefel noch in Octaëdern, welche sich jedoch oft geradlinig

(1) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 3, 1. — (2) JB. f. 1883, 287. — (3) Bull. soc. chim. [2] 41, 238.

aneinander reihen und dadurch das Aussehen undurchsichtiger Nadeln hervorrufen. Das gleiche ist der Fall, wenn man zu einer verdünnten Lösung des Schwefels in Schwefelkohlenstoff Aether hinzusetzt, sowie wenn man Wasserstoffpersulfid für sich oder in Schwefelkohlenstoff gelöst der freiwilligen Zersetzung überläfst. Ersetzt man jedoch dieses Lösungsmittel durch Aether, so scheidet sich der Schwefel in Form vollkommen durchsichtiger sehr dünner Blättchen ab, welche jedoch sehr rasch undurchsichtig werden und sich in ein unter dem Mikroskop leicht erkennbares Aggregat von Octaëdern umwandeln. Ist die Zersetzung sehr langsam, welches man dadurch erreicht, dafs man das Wasserstoffpersulfid mit kaltem Aether 24 Stunden lang in Berührung läfst, so vergröfsern sich diese Blättchen und man erhält dann gerade rhombische Prismen von 8 bis 10 mm Länge. Dieselben bestehen aus reinem Schwefel. Ihre Form ist ein rhombisches Prisma von 106°20′ mit aufgesetzter Pyramide, deren Winkel identisch sind mit denen des gewöhnlichen Octaëders. Die Krystalle schmelzen gegen 117°, ihre Dichte bei 0° ist gleich 2,041 und 2,049. Da der gewöhnliche octaëdrische Schwefel bei 114° schmilzt und ein specifisches Gewicht von 2,071 besitzt, so scheint hier eine neue Modification des Schwefels vorzuliegen. Sie löst sich vollständig in Schwefelkohlenstoff und siedendem Benzol; beim Verdunsten dieser Lösungen erscheine wieder die gewöhnlichen Octaëder. In überschmolzenen Schwefel geworfen erzeugen die neuen Krystalle Octaëder, welche manchmal zu Nadeln vereinigt sind.

H. N. Draper (1) empfiehlt zur Darstellung kleiner *Schwefelwasserstoff*mengen für den Laboratoriumsgebrauch, einen mit Schwefelammonium beladenen Luftstrom durch verdünnte Schwefelsäure hindurchtreten zu lassen.

Nach O. v. d. Pfordten (2) läfst sich durch Ueberleiten von arsenwasserstoffhaltigem Schwefelwasserstoff über auf 350 bis 360° erhitztes Schwefelkalium (gewöhnliche Kalischwefelleber) eine vollständige *Desarsenirung des Schwefelwasserstoffs*

(1) Chem. News 50, 292. — (2) Ber. 1884, 2897.

herbeiführen. Wahrscheinlich besteht die Wirkung des Schwefelkaliums darin, daſs sich dasselbe mit Arsenwasserstoff zu Kaliumsulfarsenit umsetzt: $2 AsH_3 + 3 K_2S_3 = 2 AsS_3K_3 + 3 H_2S$.

E. Divers und Tetsukichi Shimidzu (1) empfahlen eine Lösung von *Magnesiumhydrosulfid* als Mittel um *arsenfreien Schwefelwasserstoff* zu erhalten. Die Darstellung des ersteren geschieht durch Einleiten von auf gewöhnliche Weise dargestelltem Schwefelwasserstoff in Wasser, in welchem frische calcinirte Magnesia suspendirt ist, bis sich dieselbe vollständig gelöst hat. Um Verlust an Schwefelwasserstoff zu vermeiden, schaltet man passend die die Magnesia enthaltende Flasche als Waschflasche bei Operationen ein, bei denen ohnehin Schwefelwasserstoff gebraucht wird. Eine solche Lösung mit 16,31 Proc. Magnesiumhydrosulfid hatte ein specifisches Gewicht von 1,118 bei 12°, sie ist nahezu farblos. Der Luft ausgesetzt oder über 60° erhitzt entwickelt sie einen stetigen Schwefelwasserstoffstrom. An der Luft wird sie auch zu Polysulfid und Thiosulfat oxydirt. In dem Maſse als sich beim Erhitzen Schwefelwasserstoff entwickelt, scheidet sich Magnesia aus.

E. Pollacci (2) hat nachgewiesen, daſs die freiwillige Oxydation des mit Wasser angerührten *Schwefels* durch den Sauerstoff der Luft veranlaſst werde; denn vollkommen luftfreies Wasser kann Monate lang mit Schwefel vermischt sein, ohne daſs sich merkliche Mengen von Schwefelsäure bilden. Sauerstoff im Entstehungszustande, wie er leicht aus Wasserstoffhyperoxyd gewonnen werden kann, ist gleichfalls nicht (?) im Stande, den Schwefel zu oxydiren. Da der gewöhnliche Sauerstoff dieſs noch weniger vermag, so konnte die Oxydation nur durch *Ozon* veranlaſst werden, was auch der Versuch direct bestätigt hat. Da nun die oxydirenden Wirkungen des Ozons verschieden sind von denen des nascirenden Sauerstoffs, so folgt aus diesen Versuchen, daſs Ozon ein gewöhnlicher Bestandtheil der *Luft* ist, sowie, daſs möglicherweise der Schwefel ein geeignetes Mittel

(1) Chem. Soc. J. 45, 699. — (2) Chem. Centr. 1884, 484 aus Rendiconti Reale Instituto Lombardo [2] 17, 198.

zum Nachweis und zur Bestimmung des *Ozons* in der Luft abgiebt.

G. Scurati-Manzoni (1) empfahl zur Darstellung des *unterschwefligsauren Natriums* (hydroschwefligs. Natrium von Schützenberger (2)), statt pulverisirtes oder granulirtes Zink mit Kupfer bedecktes Zink (3) zum Schütteln mit der 30 bis 35° B. starken Lösung von Natriumdisulfit zu verwenden.

A. Geuther (4) machte Angaben über einige Verbindungen der *schwefligen Säure*. Das durch Einleiten von schwefliger Säure in 3 bis 4° kaltes Wasser in farblosen eisähnlichen Krystallen sich abscheidende *Schwefligsäurehydrat*, dessen Zusammensetzung von Schönfeld (5) zu $SO_2 . 15 H_2O$, von Döpping (6) zu $SO_2 . 11 H_2O$ und von Pierre (6) zu $SO_2 . 9 H_2O$ angegeben wurde, und über dessen Schmelzpunkt ebenfalls die Angaben auseinandergehen, läfst sich nach Geuther nur durch rasches Abfiltriren im bedeckten Trichter und durch wiederholtes Auspressen bei einer Lufttemperatur von 8° eisfrei erhalten. Dieses so dargestellte Hydrat entspricht der Formel $SO_2 . 7 H_2O$ oder $SO_3H_2 . 6 H_2O$ (7) und schmilzt erst bei 14°. Dabei scheidet sich ein Theil Anhydrid unter der wässerigen Schicht flüssig ab. Das specifische Gewicht der geschmolzenen Krystalle wurde zu 1,147 bei 14° bestimmt. — Das *saure Kaliumsulfit* $KHSO_3$ bleibt beim Erhitzen bei 100° nahezu unverändert, wird es aber weiter auf 190° erhitzt, so wird es vollständig zersetzt; es entweicht Wasser nebst viel schwefliger Säure und die durchscheinend krystallinische Masse wird undurchsichtig und schmutziggelb; die ursprünglich saure Reaction geht in eine neutrale über, indem ein Gemenge von thioschwefelsaurem und schwefelsaurem Salz entsteht. Beim Auflösen bleibt überdiefs etwas Schwefel ungelöst, dessen Menge um so gröfser ist, je langsamer das Er-

(1) Gazz. chim. ital. 14, 360. — (2) JB. f. 1869, 204. — (3) Gladstone und Tribe, JB. f. 1877, 153. — (4) Ann. Chem. 224, 218. — (5) JB. f. 1855, 281. — (6) Daselbst 1847 u. 1848, 368 f. — (7) Vgl. auch Bakhuis Roozeboom, diesen JB. S. 314.

hitzen stattgefunden hatte. Wird das auf 190° erhitzte Salz noch weiter erhitzt, so beginnt Schwefel zu sublimiren und bei höherer Temperatur entsteht braunes Kaliumpolysulfuret, wobei die Reaction eine alkalische wird. Das *Kaliumpyrosulfit* $S_2O_5K_2$, das sich aus einer mit schwefliger Säure vollständig gesättigter Lösung in harten Krystallen leicht ausscheidet, riecht nicht nach schwefliger Säure, wird durch den Sauerstoff der Luft nicht verändert und kann daher in lufthaltigen Gefäſsen aufbewahrt werden. Die oft ziemlich groſsen und ganz durchsichtigen Krystalle erhalten jedoch nach jahrelangem Aufbewahren an einzelnen Stellen weiſse Ausblühungen, welche aus thioschwefelsaurem und schwefelsaurem Salz bestehen. Das Pyrosulfit erfährt somit allmählich bei gewöhnlicher Temperatur dieselbe Veränderung, welche es rasch beim Erhitzen auf 190° erleidet. Das *neutrale Kaliumsulfit* verliert beim vorsichtigen Erhitzen zunächst nur Wasser mit Spuren von schwefliger Säure, erst in der Glühhitze zersetzt es sich in Polysulfid und Sulfat.

C. L. Reese (1) hat die Geschwindigkeit, mit welcher sich Lösungen des *Natriumsulfits* von verschiedener Concentration oxydiren, näher bestimmt und gefunden, daſs die schwächeren Lösungen schneller oxydirt werden; daſs ferner auch schwache Sulfitlösungen rascher oxydirt werden als Lösungen von freier schwefliger Säure, vorausgesetzt, daſs die letztere Lösung so concentrirt ist, daſs schweflige Säure entweichen kann; endlich daſs die Absorption von Sauerstoff, so lange noch Sulfit vorhanden ist, in einem fast constanten Verhältniſs stattfindet.

M. Hönig und E. Zaztek (2) haben die Einwirkung des *Kaliumpermanganats auf einige Schwefelverbindungen* näher untersucht. Während Péan de St.-Gilles (3) gefunden hat, daſs schwefligsaure und thioschwefelsaure Salze von alkalischer Permanganatlösung vollständig zu Sulfaten oxydirt werden, und dieſs auch für die löslichen Schwefelmetalle unter gewissen Vorsichtsmaſsregeln der Fall sein soll, so daſs das übermangansaure

(1) Chem. News 50, 219. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 88, 521; Monatsh. Chem. 4, 738. — (3) JB. f. 1858, 583.

Kali von Demselben zur mafsanalytischen Bestimmung der oben genannten Verbindungen empfohlen wird, behaupten Fordos und Gélis (1), sowie Buignet (1), dafs die Oxydation stets unvollkommen bleibe. Um diese Widersprüche aufzuklären, haben Sie diesen Gegenstand einer neuen Bearbeitung unterzogen. Sie fanden in Uebereinstimmung mit früheren Beobachtungen, dafs Kaliumpermanganat die sauren Lösungen von *Natriumthiosulfat* sowohl in der Kälte, als in der Wärme nur unvollständig oxydirt und zwar um so unvollständiger, je gröfser die Menge der zugesetzten Säure ist. Auch in neutraler Lösung ist die Oxydation keine vollständige, dagegen findet in alkalischer in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von St.-Gilles vollständige Oxydation zu Schwefelsäure statt. Die Zusammensetzung des sich hierbei bildenden Manganniederschlags entspricht am besten der Formel $KH_3Mn_8O_8$ und nicht, wie Stingl und Morawski (2) gefunden haben, $KH_3Mn_4O_{10}$. — *Schwefligsaure Alkalien* werden in saurer Lösung ebenfalls nur unvollständig oxydirt; in neutraler oder alkalischer Lösung findet vollkommene Oxydation statt. Es zeigt sich jedoch hierbei, dafs die Menge Kaliumpermanganat, welche zur vollständigen Oxydation erforderlich ist, abhängig ist von dem Titer der Permanganatlösung, und zwar wird desto mehr verbraucht, je concentrirter die Lösung ist. Diese Verhältnisse machen die Anwendung der Chamäleonlösung zur Titration der Sulfite sehr schwierig. Bei der Einwirkung des übermangansauren Kali's auf die *Mono- und Polysulfurete* der *Alkalien* in der Kälte bilden sich Schwefelsäure, Trithionsäure und Schwefel, in der Kochhitze wird dagegen so gut wie aller Schwefel in Schwefelsäure übergeführt.

Nach G. Brügelmann (3) läfst sich das *Natriumthiosulfat* durch concentrirte Lösungen von übermangansaurem Kalium quantitativ in schwefelsaures Salz verwandeln : $2 KMnO_4 + Na_2S_2O_3 = K_2SO_4 + Na_2SO_4 + Mn_2O_3$.

(1) JB. f. 1859, 660. — (2) Daselbst 1878, 275. — (3) Zeitschr. anal. Chem. 1884, 24.

Scheurer-Kestner (1) wies nach, daſs unter den Verbrennungsproducten der *Pyrite* auch *Schwefeltrioxyd* in wechselnden Mengen angetroffen werde und daſs darauf das Sauerstoffdeficit, welches sich bei der Analyse der Ofengase ergebe, zurückzuführen sei.

R. Weber (2) hat, gestützt auf die Existenz des von Ihm früher (3) aufgefundenen *Hydrats der Schwefelsäure* $4SO_3 . H_2O$, constatirt, daſs Salze mit gröſserem als dem bekannten Schwefelsäuregehalt bestehen und *achtfachschwefelsaure Salze* (*Octosulfate*) dargestellt. Dieselben lassen sich leicht durch Erhitzen der sorgfältig getrockneten normalen Sulfate mit *Schwefelsäureanhydrid* erhalten. Das letztere wurde in folgender Weise gewonnen: In eine mit Ansatzbehälter versehene knieförmige Röhre von 7 bis 8 mm Durchmesser und etwa 130 mm Schenkellänge wurde möglichst reines Schwefelsäureanhydrid gegossen und nach erfolgtem Zuschmelzen des offenen Schenkels eine Destillation bei gelinder Wärme vorgenommen. Der Ansatzbehälter wird dann abgeschmolzen und nachdem durch nochmalige Destillation die letzten Antheile von Hydrat beseitigt sind, der leere Schenkel etwa in der Hälfte seiner Länge abgeschnitten, das trockene Sulfat rasch eingeschüttet und nun das Rohr zugeschmolzen. Beim Erhitzen im Wasser- oder Oelbad vereinigt sich das Anhydrid alsbald mit den Sulfaten, es entstehen zwei klare flüssige, nicht mit einander mischbare Schichten. Die obere ist das nicht in die Verbindung eingetretene Anhydrid, die untere enthält die neue Verbindung mit etwas überschüssigem Anhydrid. *Kaliumoctosulfat* $S_8O_{25}K_2 = K_2SO_4 . 7SO_3$ krystallisirt beim Erkalten aus der unteren Schicht in schön ausgebildeten Prismen von anscheinend rechtwinkeliger Basis. Nach dem Abgieſsen des flüssigen Anhydrids wird das Rohr wieder zugeschmolzen und nochmals erhitzt. Nach dem Erkalten läſst sich abermals Anhydrid abgieſsen und nach nochmaliger Wiederholung ist die Verbindung analysenrein. Im isolirten Zustande zersetzt sie sich langsam bei der

(1) Compt. rend. **99**, 917. — (2) Ber. 1884, 2497. — (3) JB. f. 1876, 174.

Siedetemperatur des Anhydrids und zerfällt schnell bei stärkerem Erhitzen, zunächst in das bekannte Kaliumpyrosulfat, schliefslich in normales Sulfat. *Rubidiumoctosulfat* $S_8O_{25}Rb_2$ krystallisirt wie das Kaliumsalz in anscheinend rechtwinkeligen Prismen. Beim Ueberhitzen hinterbleibt unter Verlust von 6 $SO_3$ *Rubidiumpyrosulfat* $S_2O_7Rb_2$. *Cäsiumoctosulfat* $S_8O_{25}Cs_2$ ist wesentlich leichter schmelzbar als das Kaliumsalz und daher schwieriger von Anhydrid zu befreien. Es ist anscheinend isomorph mit den vorigen und zersetzt sich beim Glühen in *Cäsiumpyrosulfat* $S_2O_7Cs_2$. *Ammoniumoctosulfat* $S_8O_{25}(NH_4)_2$ läfst sich nur durch Abdestilliren des überschüssigen Anhydrids rein erhalten. Mit *Natriumsulfat* trat eine Verbindung des Schwefeltrioxyds zu einem Octosulfat nicht ein, es entstand bei 150° eine zusammengefrittete Masse, welche nahezu die Zusammensetzung des Pyrosulfats besafs. Auch das *Lithiumsulfat* löst sich in überschüssigem Anhydrid nicht auf und bildet kein übersaures Salz. Von den Schwermetallen bildet nur das dem Kalium nahestehende Thallium ein Octosulfat. *Thalliumoctosulfat* $S_8O_{25}Tl_2$ ist sehr leicht schmelzbar und daher durch Krystallisation nicht vollständig von Anhydrid zu befreien; diefs gelingt am besten durch Erhitzen auf 60°. Durch Erhitzen in der Röhre, bis die anfangs blasige Masse durchweg geschmolzen ist, bildet sich krystallinisch erstarrendes *Thalliumpyrosulfat* $S_2O_7Tl_2$. *Silberpyrosulfat* $S_2O_7Ag_2$ läfst sich auf obigem Wege leicht als krystallinisches Salz erhalten.

Nach H. Schulze (1) wirkt, abweichend von den Angaben H. Rose's (2) und Schultz-Sellack's (3), *Schwefelsäureanhydrid* schon bei gewöhnlicher Temperatur und unter gewöhnlichem Druck auf die Sulfate des Kaliums, Natriums, Ammoniums, Silbers und Thalliums unter lebhafter Wärmeentwicklung ein und verbindet sich damit mehr oder weniger vollständig zu *Pyrosulfaten* (4). Erhitzt man mit dem Anhydrid durchtränktes Kaliumsulfat in kleinen Retorten auf 100 bis 120°, so dafs der Ueberschufs des Anhydrids entweichen kann, so er-

(1) Ber. 1884, 2705. — (2) Ann. Phys. [1] 38, 117. — (3) JB. f. 1871, 217. — (4) Vgl. die vorhergehende Abhandlung.

hält man eine zusammengebackene, ohne Zersetzung schmelzbare, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse von fast reinem *Kaliumpyrosulfat.* Natriumsulfat in der gleichen Weise behandelt, läfst sich nicht vollständig in Pyrosulfat verwandeln. Das gleichfalls gesinterte Product enthält im günstigsten Falle 85 Proc. Pyrosulfat. Das *Ammoniumpyrosulfat* entsteht auf diese Weise sehr leicht in amorphen Stücken, welche leicht und ohne Zersetzung schmelzen und beim Erkalten strahlig krystallinisch erstarren. Die schon von Weber (1) erwähnten *Pyrosulfate* des *Silbers* und *Thalliums* bildeten sich gleichfalls leicht schon beim blofsen Zusammenbringen der Sulfate mit Schwefelsäureanhydrid. Beide lassen sich unzersetzt schmelzen und erstarren krystallinisch. Die *Sulfate des Baryums, Strontiums, Calciums, Magnesiums, Zinks* und *Bleies* sind gleichfalls fähig, Schwefelsäureanhydrid aufzunehmen, obgleich es nicht bei allen, besonders nicht bei Blei- und Zinksulfat gelingt, reine Pyrosulfate zu erhalten. Diese mehr oder weniger reinen Pyrosulfate erhält man in Form lockerer oder schwach gesinterter Massen, die lebhaft Feuchtigkeit anziehen und in Berührung mit Wasser unter starker Erhitzung zischen. Die zur Darstellung der alkalischen Pyrosulfate gewöhnlich angewandte Methode, Erhitzen der sauren Sulfate, gab weder beim Baryum- noch Magnesiumsalz befriedigende Resultate. Das Ammoniumhydrosulfat verliert zwar bei 250 bis 300° im Luftstrome Wasser, aber bevor dieses völlig entwichen ist, auch Schwefelsäure, so dafs niemals reines Pyrosulfat entsteht. Besser gelingt die Darstellung verschiedener Pyrosulfate durch Erhitzen der Sulfate mit Chlorsulfonsäure (2). Um vollständige Umwandlung zu erreichen ist ein Ueberschufs an Chlorsulfonsäure nöthig, der nach beendeter Einwirkung abdestillirt wird. Beim Ammoniumsalz erhält man eine klare geschmolzene Masse, die zur vollständigen Entfernung der Chlorsulfonsäure so lange erhitzt werden mufs, bis Schwefeltrioxyd zu entweichen beginnt. Das zurückbleibende Ammoniumpyrosulfat erstarrt beim Abkühlen zu einer strahlig

(1) Vgl. die vorhergehende Abhandlung. — (2) Schiff, JB. f. 1868, 119.

krystallinischen Masse, die jedoch nie ganz chlorfrei erhalten werden konnte.

H. Prinz (1) hat die von Carius (2) ausgesprochene Ansicht, das *Schwefelchlorür* $S_2Cl_2$ als Sulfochlorthionyl $S=SCl_2$ zu betrachten, dadurch zu prüfen gesucht, dafs Er Versuche anstellte, ob man durch Auswechslung des Schwefels gegen Sauerstoff zum Thionylchlorid und von diesem wieder umgekehrt zum Schwefelchlorür gelangen könne. *Schwefelchlorür und flüssiges Schwefligsäureanhydrid* mischen sich bei Zimmertemperatur vollständig, wirken aber selbst bei 100° nicht aufeinander ein. *Antimontrioxyd* wirkt nach der Gleichung : $6S_2Cl_2 + 2Sb_2O_3 = 4SbCl_3 + 3SO_2 + 9S$ aufeinander ein und ganz analog ist die Einwirkung der *arsenigen Säure*. Mit *Phosphorig-* und *Phosphorsäureanhydrid* findet selbst bei 230° keine Einwirkung statt; mit *Antimonpentoxyd* entsteht Antimonchlorür, schweflige Säure und Schwefel; mit *Arsensäureanhydrid* analog Arsentrichlorid, Schwefeldioxyd und Schwefel. Mit *Selenigsäureanhydrid* bildet sich Selenchlorür $Se_2Cl_2$ und Schwefeldioxyd. *Borsäure-* und *Kieselsäureanhydrid* wirken gar nicht ein. Nach diesen Versuchen gelingt es nicht, Schwefelchlorür durch Auswechslung der Hälfte des Schwefels in Thionylchlorid zu verwandeln, es wechselt vielmehr immer seinen ganzen Chlorgehalt gegen Sauerstoff aus. Dagegen ist es umgekehrt möglich *Thionylchlorid* in Schwefelchlorür zu verwandeln. Diefs geschieht beim Erhitzen mit Schwefel auf 180°. Die Einwirkung könnte somit in dem Sinne aufgefafst werden, dafs der Schwefel wirklich Sauerstoff im Thionychlorid substituirt habe. Es läfst sich aber diese Reaction auch in der Art deuten, dafs man annimmt, $2SOCl_2$ werde in $SO_2$ und $SCl_4$ dissociirt und letzteres verbinde sich mit Schwefel zu Schwefelchlorür. Bei der letzten Art der Einwirkung stammt der Schwefel des Schwefeldioxyds vom Thionylchlorid, bei der ersten Art der Einwirkung aber vom angewandten Schwefel her. Um diese Frage zu beantworten, hat Er versucht, ob Schwefel auch in andern Oxychloriden den

(1) Ann. Chem. 223, 355. — (2) JB. f. 1858, 89.

Sauerstoff zu substituiren vermöge. Auf *Phosphoroxychlorid* wirkt Schwefel nicht ein, auf *Acetylchlorid* nur in äufserst minimaler Menge, auf *Benzoylchlorid* ebenso. Schwefel und *Aethylalkohol* wirken auch bei 200° nicht aufeinander ein, auch mit *Essigsäureanhydrid* findet eine wesentliche Einwirkung nicht statt. Wirkt *Antimontrisulfid* auf *Thionylchlorid* ein, so entweicht viel Schwefeldioxyd und es bildet sich Antimontrichlorid und Schwefel. Bezüglich der Einwirkung von *Phosphorpentasulfid* auf *Thionylchlorid*, durch welche Carius (1) Schwefelchlorür erhalten haben wollte, findet Er, dafs die Angaben von Carius ganz ungenau sind und dafs sich bei dieser Reaction auch viel schweflige Säure neben Phosphorsulfochlorid bildet, während die Menge des Schwefelchlorürs nur unbedeutend ist, welche überdiefs von der Einwirkung des bei der Reaction entstandenen Schwefels auf Thionylchlorid und nicht von der des Phosphorpentasulfids herrührt. Als entscheidendster Versuch zur Lösung der obigen Frage mufste die Einwirkung des *Selens* betrachtet werden. Verlief die Reaction des Schwefels auf Thionylchlorid nach der Gleichung : $2 SOCl_2 + 3 S = 2 SSCl_2 + SO_2$, so mufste sie auch mit Selen nach der Gleichung $2 SOCl_2 + 3 Se = 2 SSeCl_2 + SeO_2$ verlaufen. Fand aber die Einwirkung nach den Gleichungen $2 SOCl_2 = SCl_4 + SO_2$ und $SCl_4 + 3 S = 2 S_2Cl_2$ statt, so mufste auch mit Selen Schwefeldioxyd und ein Gemenge von Schwefel- und Selenchlorür entstehen. Wie Seine Versuche ergaben, fand die Reaction in der That in letzterem Sinne statt, so dafs der Vorgang der Einwirkung des Schwefels auf Thionylchlorid nicht in einer Substitution des Sauerstoffs durch Schwefel besteht, sondern das Thionylchlorid sich gegenüber dem Schwefel verhält, wie bei vielen seiner übrigen Reactionen, wie ein Gemenge von Schwefeltetrachlorid und Schwefeldioxyd. Für sich auf 230° erhitzt, verändert sich das Thionylchlorid nicht.

D. Konowaloff (2) constatirte aufs Neue (3), dafs man

(1) JB. f. 1858, 95. — (2) Bull. soc. chim. [2] 41, 341 (Corresp.). — (3) Vgl. JB. f. 1882, 282; f. 1883, 293.

sowohl durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Chlorsulfonsäure, als nach dem Rose'schen Verfahren, bei 153° siedendes *Pyrosulfurylchlorid* erhält, mit einer Dampfdichte von 7,2, und nicht eine Substanz vom Siedepunkt 140,5° wie Ogier (1) angiebt, oder eine zwischen 145 und 147° siedende, wie Heumann, Köchlin und Billitz (2) angeben.

Nach A. Geuther (3) zerfällt das *Chlorid der äthylschwefligen Säure*, welches man nach Michaelis und Wagner (4) leicht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Schwefligsäureäthylester erhalten kann, bei der Destillation beständig und rasch in schweflige Säure und Chloräthyl. Danach ist wahrscheinlich, dafs das *Thionylchlorid*, welches Dieselben bei weiterer Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Aethylschwefligsäurechlorid bei 180° erhalten haben, von der bei der Zersetzung des letzteren auftretenden schwefligen Säure herstammt. — Versuche, das Aethylschwefligsäurechlorid durch Vermischen von Thionylchlorid mit Schwefligsäureäther darzustellen, wurden auch gemacht. Schon bei gewöhnlicher Temperatur begann die Einwirkung. Der Inhalt der auf 120° erhitzten Röhre bestand nur aus Schwefeldioxyd und Chloräthyl. Auch bei längerem Aufbewahren der Mischung von Schwefligsäureäther und Thionylchlorid bei Zimmertemperatur tritt $SO_2$ und $C_2H_5Cl$ als Endproduct auf. Das Aethylschwefligsäurechlorid kann nach diesen Eigenschaften nur isomer mit dem *Aethylsulfonsäurechlorid* sein.

H. Prinz (5) hat Versuche, *Schwefel mit Schwefel* zu verbinden angestellt. Schwefelwasserstoff wirkt auf *Thionylchlorid* in der Kälte nicht ein. Beim Erwärmen auf 60° entweicht Chlorwasserstoff und bei der nachfolgenden Destillation hinterbleibt Schwefel. Die Umsetzung findet somit nach der Gleichung: $2SOCl_2 + 2H_2S = 4HCl + SO_2 + 3S$ statt. Auf *Chlorsulfonsäure* wirkt Schwefelwasserstoff schon in der Kälte ein unter Abscheidung von Schwefel neben Entwicklung von Salz-

(1) JB. f. 1882, 126. — (2) Daselbst 1883, 295. — (3) Ann. Chem. 224, 223. — (4) JB. f. 1874, 199. — (5) Ann. Chem. 223, 371.

säure und bei der Destillation geht Schwefelchlorür und schliefslich Schwefelsäure über. Beim Erhitzen von *Schwefelsäure-Aethyläther* mit Schwefel fand bis 100° keine Einwirkung statt, bei 120° explodirte die starkwandige Röhre. *Schwefligsäureäther* und Schwefel wirken selbst bei 200° nicht ein. Es fand zwar bei dieser Temperatur Bräunung und schliefslich Abscheidung von Kohle statt; beim Oeffnen des Rohrs entwich jedoch Schwefeldioxyd und bei der Destillation ging gewöhnlicher Aethyläther über. Dieselbe Zersetzung erleidet aber auch der Schwefligsäureäther beim Erhitzen für sich. Auch Schwefeläthyl wirkt nicht auf Schwefligsäureäther ein. *Thionylchlorid* und *Schwefeläthyl* wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwicklung von Chlorwasserstoff und schwefliger Säure ein, als Rückstand hinterbleibt eine zähe schwarze Masse, welche Schwefel, Kohle und etwas Aethyldisulfid enthält. Die Einwirkung des *Natriummercaptids* auf *Thionylchlorid* ist äufserst heftig. Beim Erwärmen entwickelt sich viel schweflige Säure und Chlorwasserstoff, und durch Aether kann dem Rückstand Aethyldisulfid entzogen werden; im Rückstand bleibt nur noch Schwefel und Kohle. Dasselbe Resultat wurde auch erhalten, als die Reaction durch Verdünnen mit Aether zu mäfsigen versucht wurde. Eine Verbindung von Schwefel mit Schwefel konnte in keinem Fall constatirt werden. *Aethylsulfonchlorid* und Natriummercaptid wirken nur wenig ein, erst bei 150° findet Entwicklung von Schwefligsäureanhydrid und Chlorwasserstoff statt, es schwärzt sich die Masse, es bildet sich Zweifachschwefeläthyl und der Rückstand besteht aus Kohle, Chlornatrium und unverändertem Natriummercaptid. *Aethylsulfinoxyd* und Schwefel wirken selbst bei 180° nicht auf einander ein. Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dafs eine Verbindung des Schwefels mit Schwefel durch die Wechselwirkung von Verbindungen, bei welcher eine solche Vereinigung erwartet werden durfte, nicht vor sich geht, und dafs die Oxychloride des Schwefels sich mit andern Schwefelverbindungen derart umsetzen, als wenn in ihnen, analog wie im Schwefelchlorür, die Verbindung $SCl_4$ enthalten wäre.

E. Divers und M. Shimosé (1) haben anschliefsend an Ihre (2) Untersuchungen über Tellursulfoxyd auch das *Selensulfoxyd* $SeSO_3$ (3) näher untersucht. Bringt man flüssiges Schwefelsäureanhydrid zu pulverförmigem Selen, so tritt sofort Verbindung unter Erwärmung ein, es bildet sich eine dicke dunkelgrüne Flüssigkeit, welche nach etwa 10 Minuten zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die sich beim Erwärmen nicht mehr verflüssigt. Bei gewöhnlicher Temperatur unterliegt sie langsam einer Umwandlung, indem sie farblos wird; sie kann jedoch eine Zeit lang auf 35° erwärmt werden, ohne dafs eine Veränderung bemerkbar wird. In einem Fall zersetzte sich jedoch die Substanz schon bei gewöhnlicher Sommertemperatur, sogar ehe der Ueberschufs an Schwefelsäure entfernt war. Beim Erhitzen beginnt die Zersetzung bei 40° unter Braunfärbung und Entwicklung von schwefliger Säure, die jedoch erst über 120° rascher und gleichmäfsiger wird. Die Farbe der Masse ändert sich in ein helles Gelb und ihr Volumen wird etwas geringer. Steigert man die Hitze noch mehr, so wird die Farbe erst orange, dann roth und dunkelt immer mehr, bis sie zuletzt der des Selens gleich geworden ist. Es ist dann Selen mit seinem gewöhnlichen Oxyd vorhanden. Ein dem Tellurmonoxyd entsprechendes Selenmonoxyd zu erhalten gelang nicht. Bei mäfsigem aber länger anhaltendem Erhitzen im Vacuum verwandelt sich das Sulfoxyd in eine amorphe gelbe Masse. Bei schnellerem Erhitzen wird die Masse roth und enthält dann viel mehr Selen als beim langsamen Erwärmen. Die gelbe Masse besteht nach Ihnen aus einem Gemenge von gelbem Selensulfoxyd, Selendioxyd und Selen. Eine gelbe Modification des *Selensulfoxyds* ist somit nachgewiesen, wenn auch nicht rein erhalten. Der grofse Ueberschufs von freiem Selen, der beim rascheren Erhitzen sich vorfindet, zeigt, dafs das Sulfoxyd sich wenigstens theilweise wieder in Selen und Schwefeltrioxyd zersetzt und dafs das letztere auf noch unzersetztes Sulf-

(1) Ber. 1884, 858; Chem. Soc. J. 45, 201. — (2) JB. f. 1883, 299 f. (3) Vgl. R. Weber, JB. f. 1875, 158.

oxyd unter Bildung der beiden Dioxyde einwirkt; entsprechend den beiden Gleichungen : $SO_3Se = SO_3 + Se$ und $SO_3 + SeSO_3 = SeO_2 + 2SO_2$. Läfst man die Temperatur rasch steigen, so entweicht viel Schwefelsäureanhydrid, bei allmählicher Steigerung aber nur sehr wenig. Beim Erhitzen des Sulfoxyds des basischeren Tellurs ist die Reduction des Schwefeltrioxyds vollständig, indem sich gleich von Anfang an ein eigenthümliches Tellurmonoxyd bildet. Die früher constatirte Thatsache, dafs bei der Zersetzung des *Tellursulfoxyds* mit Wasser mehr als die Hälfte freies Tellur abgeschieden wird, erklärt sich dadurch, dafs sich Tellursulfoxyd mit Wasser in freies Tellur und Schwefelsäure umsetzt, und dafs diese zum Theil unter Bildung von schwefliger und telluriger Säure auf einander reagiren.

Dieselben (1) haben die Reaction zwischen *Salzsäure und Selensulfoxyd* näher untersucht. Läfst man Salzsäure auf eine Lösung von Selen in rauchender Schwefelsäure einwirken, so wird die Lösung langsam dunkelbraunroth und trübe, es sinken dunkelrothe schwere Tropfen zu Boden; allmählich wird dieselbe jedoch heller und schliefslich gelbbraun. Die schwere rothe Flüssigkeit ist *Selenselenochlorid* $Se_2Cl_2$, während die Mutterlauge Chlorsulfonsäure enthält. Diese Reaction geht nach Ihnen in zwei Phasen vor sich, die sich durch folgende Gleichungen ausdrücken lassen :

$$O_2S\text{-}O\text{-}Se{=}Se\text{-}O\text{-}SO_2 + 2\,HCl = O_2S\text{-}O\text{-}Se{=}Se\text{-}Cl_2 + H_2SO_4$$

Selensulfoxyd — Selensulfoxychlorid

$$\text{und : } O_2S\text{-}O\text{-}Se{=}SeCl_2 + HCl = SO_2Cl(OH) + Se_2Cl_2$$

Selenselenochlorid ist in gewöhnlicher Schwefelsäure unlöslich und wird nicht von ihr angegriffen, wird aber leicht von rauchender Schwefelsäure mit grüner Farbe und ohne Erwärmung und Entwicklung von Salzsäure gelöst. Salzsäure schlägt daraus das rothe Selenselenochlorid nieder. Selen und Selenochlorid verhalten sich in drei Fällen gleich. Sie sind

(1) Ber. 1884, 862; Chem. Soc. J. 46, 194.

kaum löslich in gewöhnlicher, reichlich dagegen in rauchender Schwefelsäure und ihre Lösungen haben dieselbe grüne Farbe. Es spricht diefs für eine analoge Constitution der beiden Verbindungen, deren Lösung die grüne Farbe besitzt, des Selensulfoxyds und des *Selensulfoxychlorids*. Daraus ergiebt sich für das *Selenchlorür* (Selenselenochlorid) die Formel $Se{=}SeCl_2$, welche auch Carius (1) sowie Michaelis und Schifferdecker (2) für das analoge Schwefelchlorür (Sulfurthiochlorid) $SSCl_2$ vorgeschlagen und zu welcher auch Thorpe's (3) Untersuchungen geführt haben (Vergl. übrigens diesen Bericht S. 345.) Die angegebene Reaction ist sehr interessant, da hier eine neue Art von Königswasser vorliegt, in welcher Pyroschwefelsäure die Salpetersäure vertritt : $H_2S_2O_7 + 4HCl = 2SO_2 + 2Cl_2 + 3H_2O$. Diese Methode zur Darstellung von Chloriden ist übrigens schon von Heumann und Köchlin (4) angewandt, welche durch rauchende Schwefelsäure und Salzsäure Zinn in Zinntetrachlorid überführten. — Ueber den Verlauf der Reaction zwischen *Schwefelsäureanhydrid* und *Selenselenochlorid*, welche zunächst in der Bildung einer unbeständigen grünen Flüssigkeit, aus der sich ein gelber krystallinischer Körper (Selensulfoxyd) absetzt, besteht, stellen Sie noch weitere Versuche in Aussicht.

Dieselben (5) machten weitere Angaben über das *Selenchlorür (Selenselenochlorid)* dessen Reindarstellung früher nicht möglich war, das man aber mit Hülfe der Reaction zwischen Salzsäure und der Lösung von Selen in rauchender Schwefelsäure (s. oben) rein erhalten kann. Durch wiederholtes Auflösen in rauchender Schwefelsäure und Fällen mit Salzsäuregas läfst es sich leicht von einem Ueberschufs an Selen befreien und durch Digestion mit trockenem Chlorkalium werden auch Spuren von beigemengter Schwefelsäure entfernt. Es ist eine schwere Flüssigkeit von schöner tiefrother Farbe; es riecht wie Schwefel-

(1) JB. f. 1857, 89. — (2) Daselbst 1872, 175. — (3) Daselbst 1880, 18 f. — (4) Daselbst 1882, 288. — (5) Ber. 1884, 866; Chem. Soc. J. 45, 198.

chlorür, nur nicht so stark; es adhärirt nicht an Glasflächen, so dafs zur Bestimmung des spec. Gewichts eine etwas abgeänderte Form der Sprengel'schen U-röhre nöthig ist. Spec. Gewicht bei 17,5° 2,906. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig und sublimirt bei warmem Wetter; bei 100° entwickelt es unter theilweiser Dissociation einen orangefarbenen Dampf. Chloroform löst es leicht, wobei im Moment des Mischens ein reichlicher Niederschlag von Selen erscheint, der aber beim Schütteln wieder verschwindet. Beim Verdampfen des Chloroforms bleibt das Selenochlorid rein zurück. Benzol verhält sich wie Chloroform, nur dafs die vorübergehende Selenabscheidung in viel geringerem Maſse sich zeigt. Tetrachlorkohlenstoff löst es gleichfalls reichlich ohne Nebenerscheinung. Wasser, Alkohol und Aether zersetzen es langsam in Selen und Selenchlorid. Auch Kalilauge wirkt nur langsam und unvollkommen. Löst man es aber vorher in Schwefelkohlenstoff und schüttelt mit Wasser, so tritt leicht vollständige Zersetzung ein. Gewöhnliche Schwefelsäure löst es kaum, rauchende dagegen leicht. Schwefel löst sich darin nur sehr wenig und langsam. Quecksilber und Silber zersetzen es, wobei das letztere schwarz wird.

F. P. Evans und W. Ramsay (1) haben die Halogenverbindungen des Selens näher untersucht. Das *Selenmonochlorid* $Se_2Cl_2$, auf die gewöhnliche Weise dargestellt, zersetzt sich bei der Destillation in Selentetrachlorid und Selen. Mit Hülfe von Schwefelkohlenstoff gelingt es, die Trennung zwischen Selenmonochlorid und -tetrachlorid durchzuführen. Das erstere mischt sich leicht mit Schwefelkohlenstoff, während das letztere nahezu unlöslich darin ist. Die Lösung des Selenmonochlorids in Schwefelkohlenstoff wurde von dem Tetrachlorid decantirt und im Wasserbad destillirt. Zuerst ging ein nahezu farbloses Destillat über; dasselbe wurde jedoch allmählich dunkler, indem sich Monochlorid mit dem Schwefelkohlenstoff verflüchtigte. Bei 57° hörte das Sieden auf. Das Destillat wurde in 3 Fractionen

(1) Chem. Soc. J. **45**, 62.

aufgefangen. Die erste enthielt nur schwach gefärbten Schwefelkohlenstoff, die zweite und dritte waren tiefgefärbt und enthielten krystallinische Absätze des Tetrachlorids. Die Analyse ergab unter Vernachlässigung des Schwefelkohlenstoffs, dafs ein Gemenge von Monochlorid mit Tetrachlorid vorlag. Der Rückstand im Destillationsgefäfs war nahezu frei von Schwefelkohlenstoff und bestand fast aus reinem *Selenmonochlorid* (94,6 Proc. $Se_2Cl_2$ und 5,4 Proc. $CS_2$). Die Dampfdichte ergab im Mittel 114,59, die theoretische des obigen Gemenges würde betragen 110,8. Daraus ergiebt sich, dafs das Molekül des Selenmonochlorids beim Ueberführen in den Gaszustand sich nicht dissociirt, oder wenn es dieses thut, dafs seine Zersetzungsproducte Selen und Chlor sind, indem die Zerlegung in Selen und Selentetrachlorid eine Contraction des Volums im Gefolge hätte. Das *Selentetrachlorid* $SeCl_4$ wurde durch Waschen mit Schwefelkohlenstoff rein erhalten. Es bildete hellgelbe Krystalle. Seine Dampfdichte (H = 1) wurde bei 180° zu 110,25, bei 200° zu 111,76, bei 225° zu 84,20, bei 295° zu 72,82, bei 350° zu 66,49 gefunden. Die berechnete Dampfdichte ist 110,2. Unter 200° zersetzt es sich nicht. Oberhalb dieser Temperatur findet jedoch Dissociation statt, gemäfs der Gleichung : $2\,SeCl_4 = Se_2 + 4\,Cl_2$, oder wenn das Monochlorid als beständig angenommen wird $2\,SeCl_4 = Se_2Cl_2 + 3\,Cl_2$. In beiden Fällen wird das Volumen verdoppelt. Bei 288° ist die Hälfte der vorhandenen Moleküle $SeCl_4$ zersetzt. Es ist diefs daher die *Dissociations*temperatur des Selentetrachlorids. Wird Selenmonochlorid mit Brom und Schwefelkohlenstoff gemischt, so entsteht eine krystallisirte Verbindung $SeClBr_3$ von gelber Farbe, welche sich durch Schwefelkohlenstoff von freiem Brom und Selenmonochlorid befreien läfst. Sie ist wenig löslich in Schwefelkohlenstoff und scheidet sich aus dieser Lösung in orangegelben Krystallen ab; sie färbt sich am Licht dunkelroth. Schon bei 200° findet vollständige Zersetzung statt; die bei dieser Temperatur beobachtete Dampfdichte beträgt nur die Hälfte der theoretischen. Eine andere Verbindung von der Zusammensetzung $SeBrCl_3$ wurde durch Einleiten von Chlor in die Lösung

des Selenmonobromids in Schwefelkohlenstoff dargestellt. Sie ist ein gelbbrauner krystallinischer Niederschlag, der beim Erhitzen Brom entwickelt und ein Sublimat von Tetrachlorid giebt, ohne unter gewöhnlichem Druck zu schmelzen. Seine Dampfdichte bei 179° entspricht der normalen; bei höherer Temperatur findet Zersetzung statt. Es scheint auch die Darstellung eines *Selendichlordibromids* $SeCl_2Br_2$ möglich zu sein. Wenn man eine Mischung des Tetrabromids mit dem Monobromid im Verhältniſs $SeBr_4 : Se_2Br_2$ mit Chlor oder eine ähnliche Mischung der beiden Chloride mit Brom zusammenbringt, scheidet sich ein gelbbraunes krystallinisches Pulver aus, welches dieser Zusammensetzung entspricht. Ein Versuch ein Selenchlortrijodid darzustellen hatte keinen Erfolg.

D. Klein (1) hat die Verbindungen des *Tellurdioxyds mit Säuren* näher untersucht. *Basisch salpeters. Tellurdioxyd* $4(TeO_2) . N_2O_5 . 1,5\,H_2O$ erhält man in kleinen rhombischen Nädelchen, wenn man Tellur mit überschüssiger Salpetersäure von mittlerer Concentration (1,15 bis 1,35 spec. Gewicht) behandelt und die erhaltene Lösung in gelinder Wärme abdampft, bis Kryställchen auf der Oberfläche erscheinen. Beim Erkalten krystallisirt dieses Salz in reichlicher Menge heraus. Es zersetzt sich erst bei der Schmelztemperatur des Blei's, unter Entwicklung rother Dämpfe und Hinterlassung von Tellurdioxyd. Es löst sich ohne Zersetzung in verdünnter heiſser Salpetersäure auf und scheidet sich beim Erkalten aus der concentrirten Lösung wieder ab. Dasselbe Nitrat bildet sich auch, wenn man Tellurdioxyd in nicht zu verdünnter Salpetersäure löst. Berzelius und Andere haben wahrscheinlich dieses Nitrat schon in Händen gehabt, es aber mit Tellurdioxyd verwechselt. *Basisch schwefels. Tellurdioxyd* $(TeO_2)_2 . SO_3$ entsteht beim Auflösen von Tellurdioxyd in mit dem 3- bis 4fachen Gewicht Wasser verdünnter heiſser Schwefelsäure und scheidet sich beim Abdampfen in Blättchen aus, welche unter der Loupe aus geraderhombischen Tafeln zu bestehen scheinen. Es löst sich

(1) Compt. rend. **99**, 326.

etwas in kalter verdünnter Schwefelsäure. Das bis dahin als erdige Masse beschriebene *Sulfat des Tellurdioxyds* $TeO_2 . 2 SO_3$ scheint die obige Verbindung im amorphen und mit Schwefelsäure durchtränkten Zustand gewesen zu sein. Durch überschüssiges heifses Wasser wird das Nitrat wie das Sulfat unter Abscheidung von Tellurdioxyd zersetzt.

D. Tommasi (1) verglich zur Entscheidung der Frage, ob in der Lösung des Ammoniaks in Wasser ein dem Kalium- oder Natriumhydrat vergleichbares *Ammoniumhydrat* enthalten sei, die berechneten Bildungswärmen einer Reihe von Hydraten mit den wirklich gefundenen, wobei das Ammoniumoxydhydrat allein als Ausnahme erschien :

| | Verbindungswärme | |
|---|---|---|
| | berechnet | gefunden [1]) |
| Natronhydrat | 77,7 cal | 77,6 cal |
| Lithionhydrat | 83,4 | 83,3 |
| Thalliumhydrat | 20,0 | 20,0 |
| Kalkhydrat | 150,6 | 150,1 |
| Barythydrat | 28,4 + H | 28,0 + H [2]) |
| Strontianhydrat | 158,6 | 158,2 |
| Ammoniumhydrat | 54,2 | 21 |

[1]) nach Thomsen. — [2]) H gleich der noch nicht bestimmten Verbindungswärme Ba + O.

Es ist somit falsch, eine Lösung des Ammoniaks mit einer solchen des Kali's oder Natrons zu vergleichen.

Einen weiteren Beweis für diese Ansicht findet Er (2) in den Beobachtungen von Bouty (3), nach welchen die Lösung eines wasserfreien Alkali's kein Leiter der Elektricität ist, während die Lösung eines Hydrats die Elektricität wie die Salzlösungen leitet. Nun leitet das wässerige *Ammoniak* die Elektricität 10-mal schlechter als ein Salz vom gleichen Molekulargewicht, während im Gegentheil Kali, Natron, Lithion, Kalklösungen die Elektricität sehr gut leiten.

Béla Lengyel (4) stellt *Hydroxylamin* in folgender Weise dar. 100 g Kalisalpeter werden gepulvert in einem ge-

(1) Compt. rend. **96**, 812; Bull. soc. chim. [2] **41**, 444. — (2) Bull. soc. chim. [2] **42**, 216. — (3) Dieser JB. S. 262, 263, 264. — (4) Ung. naturw. Ber. **1**, 76.

räumigen Kolben mit 1/2 Liter 25- bis 30procentiger Salzsäure übergossen und zu der Mischung nach und nach 200 g granulirtes Zinn langsam und unter Kalthalten des Kolbens zugesetzt. Nach 2 bis 3 Stunden ist die Reaction beendet, man verdünnt mit Wasser, fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff, filtrirt und reducirt die noch freie Salpetersäure enthaltende Lösung mit Zink, wobei das Hydroxylamin nur in geringem Grade verändert wird. Giebt die Lösung keine Reaction mehr auf Salpetersäure, so wird sie eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, danach das Zink aus der etwas alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff gefällt, das Filtrat eingedampft und aus der trockenen Salzmasse das Hydroxylaminsalz mit absolutem Alkohol ausgezogen. Ob sich dieses Verfahren zu einer Darstellung des Hydroxylamins im großsen Maſsstab eignet, hält Lengyell selbst für zweifelhaft.

E. Divers und Tamemasa Haga (1) zeigten, daſs die von Berthelot und Ogier (2) für das *Silberhyponitrit* angegebene Formel $N_4O_5Ag_4$ auf eine hartnäckig anhaftende Beimengung von Nitrit oder Nitrat zurückzuführen sei und daſs es durch wiederholte Reinigung des Nitrits unter Ausschluſs oxydirender Einflüsse gelingt ein Salz zu erhalten, das im Silbergehalt nur noch um 0,6 bis 0,8 Proc. von dem für die Formel AgNO berechneten abweicht. Sie haben ferner die von Zorn (3) und Menke (4) angegebenen Methoden zur Darstellung der alkalischen Hyponitrite verglichen, können aber in denselben keine Vorzüge gegenüber der von Divers (5) zuerst angegebenen Methode erblicken.

A. Veith (6) hat die *Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff,* welche sich bekanntlich bei Explosionen von Knallgas und dergl. bilden, näher untersucht und die Ergebnisse Seiner Versuche folgendermaſsen zusammengefaſst. Stickstoff und Sauerstoff, mit Knallgas, wahrscheinlich auch mit andern Gasgemengen,

(1) Chem. Soc. J. 45, 78. — (2) JB. f. 1883, 304. — (3) JB. f. 1877, 220; f. 1879, 211; f. 1882, 240. — (4) JB. f. 1878, 222. — (5) JB. f. 1871, 235. — (6) Ung. naturw. Ber. 1, 13.

die viel Wärme liefern, verbrannt, verbinden sich zu *Stickoxyd*. Dieses wird in Gegenwart von überschüssigem Sauerstoff zu Stickstoffdioxyd, welches mit Wasser zu Salpetersäure und salpetriger Säure umgesetzt wird. Dadurch sind die Versuche von Bunsen (1) erklärt. Die Menge des entstandenen Stickstoffdioxyds ist bei constantem Druck (250 bis 260 mm) derjenigen Knallgasmenge direct proportional, welche bei der Explosion zugegen ist. — Die Menge des entstandenen Stickstoffdioxyds hängt vom Drucke ab, unter dem die Explosion geschah. Bei kleinen Drucken wächst dieselbe mit dem Druck, bei grofsen Drucken scheint sie eine Maximalgrenze zu erreichen. Es ist wahrscheinlich, dafs bei den in der atmosphärischen Luft stattfindenden Verbrennungen ein ähnlicher Vorgang stattfindet.

O. Fröhlich (2) hat die bei der Einwirkung von *Stickoxyd auf Brom* entstehenden Producte näher untersucht, namentlich um zu prüfen, ob die von Landolt (3) aufser *Nitrosylbromid* NOBr noch weiter angenommenen Körper $NO_2Br_3$ und $NOBr_3$ wirklich existiren, oder nur Gemenge von Nitrosylbromid mit Brom sind. Zu diesem Zweck liefs Er Natriumäthylalkoholat auf das nach Angaben von Landolt dargestellte $NOBr_3$ einwirken, erhielt aber dabei nicht den erwarteten dreibasischen Salpetersäureäther, sondern Salpetrigsäureäther, Essigsäure und Bromnatrium. $NOBr_3$ verhielt sich somit wie $NOBr + Br_2$. Bei der Destillation ging bis 24° fast reines Nitrosylbromid über, während das höher Siedende aus fast reinem Brom bestand. Auch die bei einer raschen Destillation zwischen 30 und 50° übergehende Menge, welche $NO_2Br_3$ sein sollte, zerlegte sich bei erneuter Destillation in NOBr und Br. Die *Bromuntersalpetersäure* $NOBr_2$ und *Bromsalpetersäure* $NOBr_3$ besitzen somit keine gröfsere Beständigkeit, als einem Gemenge von Nitrosylbromid mit Brom zukommt.

A. Guyard (4) hat Seine Untersuchungen über den *Jodstickstoff* (5) auch an anderem Orte ausführlich veröffentlicht.

(1) Gasometr. Methoden S. 71. — (2) Ann. Chem. 224, 270. — (3) JB. f. 1860, 102. — (4) Ann. chim. phys. [6] 1, 358. — (5) JB. f. 1883, 308.

J. M. Cabell (1) hat durch Sublimation des durch Verbrennen von Phosphor in einem beschränkten Luftraume erhaltenen Oxydgemenges in einem reinen Wasserstoffstrom *Phosphorigsäureanhydrid* in schönen, anscheinend monoklinen, die Flächen der Basis, des Prismas und des Pinakoïds zeigenden Krystallen erhalten.

R. Cowper und Vivian B. Lewes (2) haben die Producte untersucht, welche bei der *Oxydation des Phosphors* bei niederer Temperatur durch trockene Luft entstehen. Das *Phosphorigsäureanhydrid*, welches hierbei entstehen soll, ist nach Ihren zahlreichen Beobachtungen ein Gemenge von Phosphorsäureanhydrid (70 bis 78 Proc.), wenig Phosphorigsäureanhydrid (3 bis 9,6 Proc.) und gewöhnlichem Phosphor (17 bis 26,6 Proc.) und die von Irving (3) behauptete *Umwandlung des Phosphortrioxyds in Phosphorpentoxyd* und Phosphor besteht nur in der durch das Licht bewirkten Umwandlung des gewöhnlichen Phosphors in rothen Phosphor. Auch die Entzündlichkeit des Phosphortrioxyds dürfte auf diese Beimengung von gewöhnlichem Phosphor zurückzuführen sein.

P. Hautefeuille und A. Perrey (4) wiesen die Existenz dreier Modificationen des *Phosphorsäureanhydrids*, einer krystallisirten, einer zweiten amorphen pulverigen und einer dritten amorphen glasartigen nach; die beiden letzteren sind Polymere der ersteren; alle drei finden sich in dem gewöhnlichen Anhydrid. Das krystallisirte Anhydrid, das schon von Schrötter und von Lautemann (5) beobachtet wurde, erhält man durch Sublimation der Verbrennungsproducte des Phosphors. Die Krystalle sind durchsichtig, farblos und stark lichtbrechend und gehören dem klinorhombischen System an. Je nach den Bedingungen der Condensation bleiben sie vereinzelt, oder gruppiren sich zu Schneeflocken, oder verfilzen sich zu einer undurchsichtigen Kruste. Bei etwa 250° erreicht die Dampfspannung des krystallisirten Anhydrids 760 mm, bei wenig höherer Tempera-

(1) Chem. News 50, 209. — (2) Chem. Soc. J. 45, 10. — (3) JB. f. 1883, 312. — (4) Compt. rend. 99, 33. — (5) JB. f. 1860, 70.

tur polymerisirt es sich und die Tension reducirt sich auf die des Umwandlungsproducts, d. h. auf einige Millimeter. Ebenso ist auch die mittelst eines starken Gasstromes herbeigeführte Destillation bei 250° viel rascher, als bei einer wenig höheren Temperatur. Das krystallisirte Anhydrid giebt mit Wasser sofort eine klare Lösung. Im Calorimeter mit Natronlauge behandelt, giebt 1 Aequivalent 44,58 cal. — Das amorphe und flockige Phosphorsäureanhydrid erhält man sehr leicht beim Erhitzen des krystallisirten auf 440°; gegen 300° geht die Umwandlung nur langsam von Statten. Das amorphe Anhydrid ist weniger flüchtig und geht bei der Sublimation wieder in dieses über. In Berührung mit Wasser giebt es gallertartige durchscheinende Klumpen, welche der Lösung beträchtliche Zeit widerstehen. Im Calorimeter entwickelt es beim Auflösen in Natronlauge 41,52 cal. — Das glasige Phosphorsäureanhydrid entsteht aus den beiden andern beim Erhitzen bis zur Rothgluth. Die geschmolzene Masse erstarrt zu einem durchsichtigen Glas, welches wie die geschmolzene Borsäure unter Krachen und schwachem Leuchten nach allen Richtungen Risse bekommt und in Folge der ungleichen Contraction gewöhnlich den Bruch der Glasgefäfse herbeiführt. Bei der Sublimation geht es wieder in das krystallisirte Anhydrid über. Seine Verflüchtigung ist zwar sehr langsam, aber vollständig.

P. L. Huskisson (1) machte über die Krystallisation der *Orthophosphorsäure* einige Angaben. Eine Lösung von unter 1,660 spec. Gewicht kann bei gewöhnlicher Temperatur unter keinen Umständen krystallisirt erhalten werden. Lösungen der Phosphorsäure von 1,660 spec. Gewicht und höher krystallisiren unter gewöhnlichen Umständen auch beim Schütteln oder Umrühren nicht. Auch die Einführung eines Krystalls von Glaubersalz oder eines andern fremden Krystalls leitet die Krystallisation nicht ein; dagegen bewirkt ein zugebrachter Krystall von Orthophosphorsäure sofortige Krystallisation. Eine Phosphorsäure von 1,800 spec. Gewicht kann im Vacuum und über

(1) Pharm. J. Trans. [3] 14, 644.

Schwefelsäure für sich zum Krystallisiren gebracht werden. Die so erhaltenen Krystalle sind jedoch unfähig, in Lösungen der Phosphorsäure von geringerem spec. Gewicht die Krystallisation einzuleiten. Andererseits sind die aus schwächeren Lösungen erhaltenen Krystalle nicht im Stande, die stärkeren Lösungen vom spec. Gewicht 1,800 zum Krystallisiren zu bringen.

K. Haushofer (1) hat das von Th. Salzer (2) dargestellte *saure unterphosphors. Calcium* (Monocalciumsubphosphat) $H_2CaP_2O_6 . 6 H_2O$ krystallographisch untersucht. Krystallsystem monosymmetrisch. a : b : c = 1,1342 : 1 : 2,5426; $\beta = 85^0 29'$. Ringsum ausgebildete farblose Krystalle der Combination 0P, —P, P, —$^1/_3$P, —$^1/_2$P∞, tafelförmig nach 0P.

Nach H. Moissan (3) ist das *Phosphortrifluorid* keine bei 60° siedende Flüssigkeit, sondern ein Gas (4), welches man rein erhält, wenn man trockenes Phosphorkupfer auf Bleifluorid in einer Messingröhre einwirken läfst, und das Gas durch eine Bleiröhre in eine kleine Waschflasche und dann über mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein leitet. In einem Cailletet'schen Apparat (5) wird es bei 24° unter einem Druck von 180 atm noch nicht verflüssigt. Beim plötzlichen Nachlassen des Drucks auf 50 atm wird es in eine Flüssigkeit verwandelt, die jedoch rasch wieder den gasförmigen Zustand annimmt. Bei — 10° und unter einem Druck von 40 atm bleibt es flüssig und stellt dann eine sehr bewegliche, durchaus farblose Flüssigkeit dar, welche das Glas nicht angreift. Seine Dampfdichte wurde zu 3,022 bestimmt. Es ist unverbrennlich an der Luft, mit einem halben Volumen Sauerstoff gemengt detonirt es beim Anzünden oder beim Hindurchschlagen des elektrischen Funkens. Im reinen Zustande raucht es nicht an der Luft und zersetzt sich langsam in Berührung mit Wasser in Flufssäure und phosphorige Säure. Bei 100° ist diese Zersetzung viel lebhafter. Von Kali- oder Natronlauge wird es lebhaft unter Temperaturerhöhung absorbirt,

(1) Zeitschr. Kryst. **9**, 524. — (2) JB. f. 1882, 246. — (3) Compt. rend. **99**, 655, 970; J. pr. Chem. [2] **30**, 142. — (4) Vgl. Macivor, JB. f. 1875, 179. — (5) JB. f. 1883, 73; f. 1882, 56.

mit Barytwasser oder Kaliumcarbonat ist die Absorption eine viel langsamere. Chromsäure- und Permanganatlösung zersetzen es augenblicklich; absoluter Alkohol absorbirt es unter Temperaturerhöhung und Zersetzung. Von Brom wird es vollständig absorbirt, mit Bor oder Silicium setzt es sich bei Dunkelrothgluth um in Bor- resp. Siliciumfluorid. Geschmolzenes Natrium zersetzt es rasch und vollständig, metallisches Kupfer wirkt langsamer ein. Ammoniak verbindet sich damit zu einer weifsen wolligen Masse, welche in Berührung mit Wasser verschwindet. Von besonderem Interesse ist die Einwirkung des Sauerstoffs. Läfst man durch ein Gemenge von 4 Vol. Phosphortrifluorid und 2 Vol. Sauerstoff den Funken hindurchschlagen, so findet lebhafte Detonation und Verminderung des Volumens statt und man erhält ein Gas mit völlig neuen Eigenschaften. Der neue Körper raucht an der Luft und wird sofort von Wasser absorbirt; die Flüssigkeit enthält dann keine Spur von phosphoriger Säure, sondern Phosphorsäure. Es scheint danach, als ob hierbei *Phosphoroxyfluorid* $POF_3$ sich gebildet hätte. Beim Erhitzen in einer Glasröhre bis zum dunkeln Rothglühen wird das Phosphortrifluorid durch die Kieselsäure zersetzt in Phosphor und Fluorsilicium, eine Reaction, die man zu einer Bestimmung des *Fluors* in dieser Verbindung verwenden kann. Läfst man längere Zeit starke Inductionsfunken durch das mit Kalihydrat vollkommen getrocknete Gas hindurchschlagen, so vermindert sich merkbar das ursprüngliche Volumen unter Abscheidung von Phosphor und das resultirende Gas besteht zum Theil aus dem von Thorpe (1) beschriebenen Phosphorpentafluorid, welches von Wasser unter Bildung von Phosphorsäure und Flufssäure absorbirt wird, und unverändert gebliebenem Phosphortrifluorid: $5 PF_3 = 2 P + 3 PF_5$. Läfst man die Funken mehrere Stunden hindurchschlagen, so findet langsame Vermehrung des sich absetzenden Phosphors und Verminderung des Gasvolumens statt, nach einiger Zeit stellt sich jedoch ein Gleichgewichtszustand her und die Reaction findet ihre Grenze. Wird der zu diesen

(1) JB. f. 1876, 207.

Versuchen dienende Fluorphosphor nicht vollkommen getrocknet, so ist in den gasförmigen Zersetzungsproducten stets viel Fluorsilicium enthalten, da schon eine sehr kleine Menge Wasser nach und nach eine relativ grofse Menge Fluorphosphor in Fluorsilicium umwandeln kann.

Nach G. Lemoïne (1) lassen sich die früher von Ihm (2) aus dem Phosphorsesquisulfid $P_4S_3$ erhaltenen Verbindungen $P_2O_2S . nH_2O$ *(Phosphoroxysulfide)* directer aus dem *Phosphortrisulfid* darstellen, welches man leicht durch Erhitzen von rothem Phosphor mit gepulvertem Schwefel in einer Steingutretorte auf dem Sandbade in einer Kohlensäureatmosphäre, Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff und Trocknen bei 200° im Kohlensäurestrom erhält. Läfst man bei 0° auf überschüssiges Trisulfid selbst sehr verdünnte Natronlauge einwirken und verdampft das Filtrat im Vacuum, so erhält man nur Natriumphosphit. Wendet man dagegen die Natronlauge im Ueberschufs an, so wird der Schwefelwasserstoff in dem Mafse, als er sich bildet, absorbirt und kann daher auf die phosphorige Säure einwirken, wodurch die Bildung von geschwefelten Phosphiten möglich wird. Wirft man 50 g Phosphortrisulfid in kleinen Portionen in 933 ccm einer auf 0° abgekühlten Natronlösung von 1 : 6, filtrirt nach Verflufs von 23 Tagen und dampft im Vacuum über Schwefelsäure ab, so erhält man nach 5 Monaten *Natriummonosulfid* $Na_2S . 5H_2O$ in Krystallen, welche von einer quadratischen Säule sich abzuleiten scheinen und welche von den bis dahin bekannten sich durch ihren Wassergehalt unterscheiden. Die Mutterlauge giebt nach einem Monat einen Niederschlag, der durch eine durchlöcherte Schale von der Flüssigkeit getrennt, nach dreimonatlichem Trocknen über Phosphorsäureanhydrid der Formel $P_2O_3 . 2Na_2S . 5H_2O = P_2OS_2 . 2Na_2O . 5H_2O$ entspricht. Mit essigs. Blei liefert er einen orangegelben Niederschlag. Nach weiteren 4 Monaten giebt die neue Mutterlauge eine dritte Ausscheidung, welche mit kaltem Wasser gewaschen nach dem Trocknen der Formel : $P_2O_3 . 3Na_2O . 2H_2S . 2H_2O = P_2OS_2 . 3Na_2O . 4H_2O$

(1) Compt. rend. **98**, 45. — (2) JB. f. 1881, 194.

entspricht und mit Bleiacetat einen nur schwach gelb gefärbten Niederschlag erzeugt. Bei einer andern Darstellung erhielt Er ein Salz, dessen Zusammensetzung sich der Formel $P_2O_3 . 3Na_2O . 3H_2S . 3H_2O$ näherte. Die letzte Mutterlauge gab schliefslich eine feste Masse, in der sich der Ueberschufs der Natronlauge mit einer gewissen Menge geschwefelter Verbindungen vorfand. In ähnlicher Weise gelang es Ihm, durch Zusammenbringen von Phosphortrisulfid mit abgekühltem Schwefelammonium zunächst weifse Krystalle von phosphorigs. Ammoniak $P_2O_3 . 2(NH_4)_2O . 2H_2O$, und in der Mutterlauge ein Salz, welches der Formel $P_2O_3 . 2(NH_4)_2S . 3H_2O = P_2OS_2 . 2(NH_4)_2O . 3H_2O$ entsprach und nach nochmaligem Auflösen in Wasser und Verdampfen in ein solches von der Zusammensetzung $P_2O_2S . 2(NH_4)_2O . 6H_2O$ überging, zu erhalten.

E. Dervin (1) theilte Untersuchungen über die *Sulfide des Phosphors* (2) mit. Läfst man 2 Thle. Schwefel auf 1 Thl. *Phosphorsesquisulfid* $P_4S_3$ in Schwefelkohlenstoff gelöst im directen Lichte einwirken, so erhält man einen weifsen, mehr oder weniger gelblichen krystallinischen Niederschlag; nach einem oder zwei Monaten erhält man schöne durchsichtige, schwach gelb gefärbte Nadeln, welche, mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und in einem Kohlensäurestrom getrocknet und geschmolzen, die Zusammensetzung $P_2S_4$ besitzen, auch der zuerst entstehende krystallinische Niederschlag hat nach mehreren Krystallisationen dieselbe Zusammensetzung. Erhitzt man unter Druck in zugeschmolzenen Röhren auf 180° eine Mischung von Schwefel und Phosphorsesquisulfid in Schwefelkohlenstoff, so erhält man je nach dem Verhältnifs der beiden Körper $P_2S_4$ oder $P_2S_5$. Genügt die Menge des Schwefels nicht, um $P_2S_4$ zu bilden, so findet man in der Röhre nicht nur die Nadeln von $P_2S_4$, sondern auch kleine Krystallkörner, welche der Formel $P_8S_{11}$ oder besser $P_4S_3 . 2P_2S_4$ entsprechen, da jene sich beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf 200° in die Nadeln des *Phosphortetrasulfids* und in Phosphorsesquisulfid spalten. Enthält jedoch der Schwefel-

(1) Bull. soc. chim. [2] 41, 433. — (2) Vgl. Ramme, JB. f. 1879, 226.

kohlenstoff eine ziemliche Menge von Sesquisulfid gelöst, so findet diese Zersetzung nicht statt; dieses krystallisirt dann wieder unverändert in den kugeligen Aggregaten heraus. Das Phosphortetrasulfid, bezw. seine Verbindung mit dem Sesquisulfid wird auch erhalten, wenn man das Sesquisulfid mit Phosphortri- und -pentasulfid bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff auf 180° erhitzt. Schöne Krystalle von *Phosphorpentasulfid* $P_2S_5$ erhält man, wie auch schon Ramme fand, beim Erhitzen des durch directes Zusammenschmelzen von Schwefel mit rothem Phosphor erhaltenen Sulfids in Schwefelkohlenstoff unter Druck. Dagegen stimmen Seine Resultate hinsichtlich des Phosphortrisulfids nicht mit denen Ramme's überein. Er erhielt beim Erhitzen desselben mit Schwefelkohlenstoff im zugeschmolzenen Rohr immer nur das Phosphortetrasulfid neben Phosphorsesquisulfid. Diese Versuche machen die Existenz eines Phosphortrisulfids etwas zweifelhaft. Er läfst es jedoch vorläufig dahin gestellt sein, ob dasselbe in Wirklichkeit existirt und nur in der Schwefelkohlenstofflösung bei der hohen Temperatur zersetzt wird, oder ob es überhaupt nur ein Gemenge von $P_4S_3 . 2 P_3S_4 + P_3S_4 = P_{10}S_{15} = 5 P_2S_3$ ist.

A. W. Hofmann (1) hat das von Liebig und Wöhler (2) bei der Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorpentachlorid erhaltene *Phosphorstickstoffchlorid* $P_3N_3Cl_6$ (3) hinsichtlich der Fähigkeit, die Chloratome gegen andere Atomgruppen auszutauschen, näher untersucht. Man erhält die Verbindung am einfachsten nach der von Wichelhaus (4) empfohlenen Methode (Erhitzen von 1 Thl. Phosphorpentachlorid mit 2 Thln. Salmiak) und reinigt das sublimirte Phosphorstickstoffchlorid durch Waschen mit Wasser und Destillation im Wasserdampfstrom. Die Ausbeute beträgt jedoch höchstens etwa 6 Proc. des angewandten Phosphorpentachlorids. In *Anilin* löst es sich leicht zu einer klaren Flüssigkeit auf, welche aber schnell zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Auf Zusatz von Wasser

(1) Ber. 1884, 1909. — (2) Ann. Chem. 11, 146. — (3) Gladstone und Holmes, JB. f. 1864, 148. — (4) JB. f. 1870, 288.

löst sich eine erhebliche Menge chlorwasserstoffsauren Anilins und es hinterbleibt eine in Wasser unlösliche Masse, welche auch in Alkohol schwer löslich ist, aus heifsem Eisessig in wohl ausgebildeten Krystallen anschiefst, die bei 268° schmelzen und der Formel $P_3N_3(NC_6H_5H)_6$ entsprechen. Die Existenz einer solchen Verbindung läfst die einer von der Zusammensetzung $P_3N_3(NH_2)_6$ voraussehen. Ferner ist es wahrscheinlich, dafs das nichtflüchtige *Phospham* $PN_2H$ durch die verdreifachte Formel $P_3N_3(NH)_3$ ausgedrückt werden mufs.

H. Moissan (1) hat das *Arsentrifluorid* (2) näher untersucht. Zur Darstellung genügt es, ein trockenes Gemenge von Flufsspath und arseniger Säure mit dem doppelten Gewicht Schwefelsäurehydrat zu erhitzen. Es empfiehlt sich, die Destillation nicht zu weit zu treiben, indem sonst in die Vorlage ein öliges, mit dem Arsenfluorür nicht mischbares leichteres Liquidum übergeht. Das Arsenfluorür $AsF_3$ ist eine farblose, sehr bewegliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom Siedepunkt 63° unter 752 mm Bar. und der Dampfdichte 2,734. Mit Wasser zersetzt es sich sofort in Fluorwasserstoff und arsenige Säure. Es löst etwas Jod unter Purpurfärbung und verbindet sich mit Brom zu einem krystallisirten Körper. In Benzol ist es löslich; in einer Glasröhre zur Dunkelrothgluth erhitzt, wird es vollständig in arsenige Säure und Fluorsilicium zersetzt. Es leitet schlecht die Elektricität. Ein galvanischer Strom von 25 Bunsen'schen Elementen zersetzt es langsam in Arsen und ein in Blasen entweichendes Gas, welches das Platin angreift. Es ist ein sehr gefährlich zu handhabender Körper und erzeugt auf der Haut tiefe und schmerzhafte Wunden.

G. de Negri (3) hat durch dreimonatliches Stehenlassen einer in der Wärme gesättigten Lösung von Arsenigsäureanhydrid in concentrirter Salzsäure eine schwere durchsichtige Flüssigkeit von 2,03 spec. Gewicht erhalten, welche von der obenstehenden getrennt alle Eigenschaften des *Arsentrichlorids* zeigte.

(1) Compt. rend. **99**, 874; J. pr. Chem. [2] **30**, 317. — (2) Vgl. Macivor, JB. f. 1874, 230; f. 1875, 179. — (3) Riv. chim. med. farm. **2**, 385.

C. Friedel (1) theilte Seine Erfahrungen mit, welche Er bei der Verbrennung von sehr reinem, fast vollkommen aschefreiem *Diamant* erhalten hatte, und welche mit den schon früher von Dumas u. Stas (2) und Roscoe (3) erhaltenen Resultaten übereinstimmen. Die Verbrennungsversuche wurden in innen und aufsen glasirten Porcellanröhren mit allen erdenklichen Vorsichtsmafsregeln bei der Reinigung des Sauerstoffs und Absorption der Kohlensäure ausgeführt. Das *Atomgewicht des Kohlenstoffs* ergab sich bei zwei Versuchen gleich 12,017 und 12,007 bezogen auf O = 16. Die bei 0,5 bis 0,8 g Diamant nur Bruchtheile eines Milligramms betragende Asche bildete kleine weifse, stellenweise gelblich gefärbte Flocken mit schwarzen Flecken, theilweise magnetisch, und durchsichtig und auf das polarisirte Licht wirkend. Einige brasilianische Diamanten zeigten grün gefärbte Wolken, welche schon bei der Temperatur des siedenden Cadmiums sich braun färbten. Diese Einschlüsse befinden sich nahe an der Oberfläche und zeigen, dafs die Diamanten bei einer niederen Temperatur als der des siedenden Cadmiums entstanden sein müssen.

G. Gore (4) theilte eine Reihe von Versuchen mit, bei welchen *Kohlenstoff* aus seinen Verbindungen abgeschieden wurde. Wird gewöhnlicher Phosphor in geschmolzenes *Cyankalium* eingetragen, so findet ein heftiges Aufschäumen statt und beim Auflösen der Masse hinterbleibt Kohle; das gleiche ist der Fall mit rothem Phosphor, gepulvertem Arsen oder Antimon. Eine geschmolzene Mischung von Kalium und Natriumcarbonat wird nicht merkbar zersetzt durch metallisches Arsen oder Antimon, dagegen wird durch Aluminium Kohle abgeschieden. Phosphornatrium für sich oder besser bei Gegenwart von Zink scheidet ebenfalls eine kohlige Substanz aus. Wirft man kleine Mengen von rothem Phosphor und kohlens. Ammoniak in einen rothglühenden Porcellantiegel, so wird geschmolzene Phosphorsäure

(1) Bull. soc. chim. [2] **41**, 100. — (2) Ann. Chem. **38**, 141. — (3) JB. f. 1882, 15; die dort als Atomgewicht des Kohlenstoffs angegebene Zahl 11,07 mufs durch 11,97 ersetzt werden. — (4) Chem. News **50**, 124.

von schwarzer Farbe erhalten. Metallisches Natrium im geschmolzenen Zustand mit Ammoniumcarbonat zusammengebracht, scheidet keine Kohle ab, auf geschmolzenes Cyankalium geworfen schmilzt es darauf, entzündet sich und verbrennt, und nur eine ganz minimale Menge Kohle scheidet sich ab. *Schwefelkohlenstoff* mit Kalium wurde in einer zugeschmolzenen Röhre stark erhitzt und geschüttelt, die Röhre füllte sich mit Kaliumdämpfen an, Theile der Masse wurden rothglühend und die Röhre zerbrach mit lautem Knall. *Leuchtgas* über rothglühendes Eisenoxyd geleitet, reducirte das Oxyd, und Kohle schied sich fein vertheilt ab. Wurde Leuchtgas über Silberfluorid geleitet, so bildete sich metallisches Silber, Fluorwasserstoff und ein wenig Kohle wurde als schwarzes Pulver ausgeschieden. In ähnlicher Weise wurde auch Silberchlorid und Bleichlorid durch Leuchtgas unter Abscheidung von Kohle reducirt; Kupferchlorid wurde nur langsam reducirt, Cadmiumchlorid blieb unverändert. Jodsilber wird ebenfalls unter gleichen Umständen nur in kleiner Menge reducirt. Ein Gemenge von *Siliciumfluorid* und *Kohlensäure* durch eine rothglühende Glasröhre hindurchgeleitet, blieb unverändert, ebenso wenig wurde aus einer Mischung von Kohlensäure mit Phosphorwasserstoff, oder aus Dämpfen von Ammoniumcarbonat beim Glühen Kohle abgeschieden. Auch aus Mischungen von Kohlensäure mit *Kohlenwasserstoffen* oder freiem Wasserstoff wurde beim Erhitzen kein Kohlenstoff abgeschieden. *Silicium* bei Gegenwart von reinem Gold und Wasser zersetzte Kohlensäure oder Tetrachlorkohlenstoff nicht. Flüssige Kohlensäure wird durch Kalium oder Natrium nicht verändert. Kalium unter *Tetrachloräthylen* aufbewahrt hatte sich im Lauf von 4 Jahren gänzlich in ein weißes alkalisch reagirendes Salz verwandelt, ohne daſs jedoch Kohle abgeschieden war. Bringt man eines der vier *Kohlenstoffchloride*, *Bromkohlenstoff*, Schwefelkohlenstoff, wasserfreie Carbonate oder Formiate des Natriums oder Ammoniumoxalat mit der tiefblauen Lösung des Kaliums oder Natriums in wasserfreiem flüssigem Ammoniak zusammen, so findet eine Einwirkung statt, die Flüssigkeit wird entfärbt, lösliche Salze werden gebildet, aber keine Kohle abgeschieden.

Läfst man trockenes Ammoniakgas durch *Dichloracetylen*, in welchem Kalium enthalten ist, hindurch passiren, so wird von der Oberfläche des Metalls ein Gas entwickelt und ein rother Körper abgeschieden. *Kohle* in der Form von ausgeglühtem Kienrufs ist unlöslich in flüssigem *Cyan*, verdichtetem Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Kohlensäure, ferner in Schwefelchlorid, Phosphortrichlorid und Antimonpentachlorid. Kohlenstoff wird beim Erhitzen mit Fluorsilber nicht verändert, bei Gegenwart von Chlor dagegen verschwindet er. Weder *Schwefelkohlenstoff* noch eines der Kohlenstoffchloride löst sich oder verbindet sich mit wasserfreier Flufssäure oder concentrirter Salzsäure. Eine gesättigte Lösung von Schwefel oder Phosphor in Schwefelkohlenstoff ist ohne Wirkung auf Kohlensäure; ein mit einem Platindraht umgebener Zinnstreifen wirkt nicht, wie einmal behauptet wurde (1), auf Schwefelkohlenstoff ein. Silber wurde durch diesen nach einigen Wochen ganz schwarz gefärbt, Magnesium blieb unangegriffen, Blei in Berührung mit Quecksilber bildete im Lauf von zwei Jahren ein schwarzes, in verdünnter Salpetersäure völlig lösliches Pulver. Schwefelkohlenstoff wird nicht zersetzt durch Borchlorid. Zinnchlorid, Titanchlorid und Cyan lösten sich einfach darin auf. Eine Auflösung von Jod in Schwefelkohlenstoff wird durch einen Strom von Wasserstoff entfärbt. Kalium in Berührung mit Platin scheidet aus Schwefelkohlenstoff keinen Kohlenstoff ab, Zink behält darin seinen Metallglanz, Thallium schwärzt sich, Aluminium und Magnesium verlieren ihren Glanz. Eine Lösung von Quecksilberchlorid in Aether wird durch Schwefelkohlenstoff sofort gefällt. Auch Versuche, die mit Schwefelkohlenstoffdampf angestellt wurden, führten zu ähnlichen Resultaten. Ebenso wenig gelang es Ihm, durch Einwirkung von Magnesium, Aluminium, Bor, Silicium auf die verschiedensten Kohlenstoffverbindungen eine Abscheidung des Kohlenstoffs herbeizuführen.

Zaboudsky (2) hat das bei der Zersetzung des kohlenstoffhaltigen Eisens durch Metallchloride entstehende *Hydrat des*

(1) JB. f. 1866, 111 Anmerk. [1]. — (2) Bull. soc. chim. [2] 12, 424.

*Kohlenstoffs* (1) näher untersucht. Als Ausgangsmaterial diente ein sehr reines schwedisches Spiegeleisen, welches bei der Behandlung mit Kupfersulfat und Chlornatrium im Durchschnitt 5,76 Proc. dieses Hydrats hinterliefs. Die Zusammensetzung desselben ergab 72,49 Proc. Kohlenstoff, 27,27 Proc. Wasser, angenähert entsprechend der Formel $C_{12}H_6O_3$. Es verbrennt leicht an der Luft; in einer zugeschmolzenen Röhre ändert es bei 150° noch nicht sein Gewicht, bei 200° verliert es 6,5, bei 325° 18,1 Proc. Der Verlust rührt aber nicht blofs von Wasserstoff und Sauerstoff, sondern auch von Kohlenstoff her. Bei höherer Temperatur ist der Verlust noch beträchtlicher, ohne dafs es jedoch gelingt, reinen Kohlenstoff zu erhalten. Bei längerem Erhitzen im reinen Wasserstoffgas wird ein Product erhalten, das fast keinen Sauerstoff und nur noch 2,7 bis 3,0 Proc. Wasserstoff neben Kohlenstoff enthält. Das untersuchte Hydrat löste sich weder in Wasser, noch in Alkohol, noch in Aether, noch in Schwefelsäure oder Salzsäure auf. Salpetersäure löst es dagegen vollständig bei gelindem Erwärmen mit rothbrauner Farbe. Das entstandene Product nähert sich der Formel $C_{24}H_{16}(NO_2)O_{12}$, löst sich leicht in Alkohol, Salpetersäure und Alkalien, dagegen nicht in Aether. Aus der alkalischen Lösung wird es durch Salzsäure gefällt. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr tritt deutlich der Geruch nach Blausäure auf. Mit Chlor, Brom und Jod liefert das Hydrat des Kohlenstoffs halogenhaltige Producte. Das *Jodderivat* entspricht der Formel $C_{60}H_{29}JO_{15}$ (?). Durch Zersetzung des Gufseisens mittelst Silberchlorid oder Quecksilberchlorid erhält man ähnliche Hydrate, was bei der Kohlenstoffbestimmung im Gufseisen zu berücksichtigen ist.

A. Müntz und E. Aubin (2) haben die in der *Atmosphäre befindlichen brennbaren Kohlenstoffverbindungen (Sumpfgas, Kohlenoxyd* u. s. w.) ermittelt und dieselben in den Monaten October, November und December im Mittel gleich 3,3 Vol. in 1 Million Vol. Luft gefunden.

(1) Vgl. Schützenberger und Bourgeois, JB. f. 1875, 182. — (2) Compt. rend. **99**, 871.

Nach H. Landolt (1) kann man sich *feste schneeartige Kohlensäure* mittelst der in den Handel gebrachten flüssigen Kohlensäure leicht verschaffen. Man befestigt die eiserne Flasche mit nach unten gekehrtem Ventil in einem passenden Holzstatif und bringt an der seitlichen Ausströmungsröhre einen aus glattem wollenen Tuch hergestellten konischen Beutel an, dessen weites Ende sich mittelst einer eingenähten Schnur wie ein Tabaksbeutel zusammenziehen läfst und welcher an der spitzen Oeffnung eine festgebundene kurze Holzröhre besitzt, die über das erwähnte Ausströmungsrohr geschoben wird. Schraubt man das Ausströmungsventil auf, so entweicht unter starkem Zischen vergasende Kohlensäure, während die feste auf der Innenseite sich ansetzt und nach Oeffnen des Beutels sich herausschütten läfst. Diese, die Form von lockeren weifsen Brocken besitzende Kohlensäure hält sich einige Zeit aber nicht lange an der Luft. Wenn man aber dieselbe in einer cylindrischen Holzform zusammenprefst, so erhält man dichte harte Stücke vom Aussehen der Schreibkreide, welche bedeutend gröfsere Haltbarkeit zeigen. Wird die Kohlensäure schwach mit Aether befeuchtet und dann comprimirt, so erhält man durchscheinende Stücke von geringerer Festigkeit. Durch Messen dieser Kohlensäurecylinder hat Er auch das Volumgewicht der festen Kohlensäure bestimmt und dasselbe nahezu 1,2 gefunden.

E. Ducretet (2) beschreibt einen neuen aus Hartgummi (Ebonit) verfertigten *Apparat*, um die beim Verdampfen der flüssigen Kohlensäure entstehende *schneeige Kohlensäure* aufzufangen. Während der Apparat functionirt, läfst sich eine interessante Erscheinung beobachten. Indem sich nämlich die Kohlensäuretheilchen energisch an den Ebonitwänden reiben, entwickeln sie genügend Elektricität, um zwischen den Metalltheilen, mittelst welchen der Apparat auf den Kohlensäurerecipienten aufgesetzt ist, continuirlich Funken überspringen zu lassen.

(1) Ber. 1884, 309. — (2) Compt. rend. 99, 235.

M. Balló (1) hat Seine (2) Untersuchungen über das *Kohlensäurehydrat* ausführlicher veröffentlicht.

K. Olszewski (3) hat die Beziehung zwischen Druck und Temperatur des *flüssigen Kohlenoxyds* ermittelt :

| Druck | Temperatur | Druck | Temperatur |
|---|---|---|---|
| 35,5 atm | — 139,5° (kritischer Punkt) | 16,1 atm | — 154,4° |
| 25,7 „ | — 145,8 | 14,8 „ | — 155,7 |
| 23,4 „ | — 147,7 | 6,3 „ | — 168,2 |
| 21,5 „ | — 148,8 | 4,6 „ | — 172,6 |
| 20,4 „ | — 150,0 | 1,0 „ | — 190,0 |
| 18,1 „ | — 152,0 | Vacuum | — 211,0 (Erstarrungspunkt). |

Zwischen den Temperaturen —139,5 und —190° ist das flüssige Kohlenoxyd durchsichtig und farblos. Bei Anwendung des Vacuums erniedrigt sich die Temperatur auf —211° und es erstarrt entweder zu einer schneeigen oder zu einer festen undurchsichtigen Masse, je nachdem man das Vacuum rasch oder langsam herstellt. Erzeugt man das letztere so langsam, daſs das Kohlenoxyd nicht merkbar ins Kochen geräth, so erhält man eine ganz durchscheinende feste Masse. Erhöht man wieder den Druck auf eine Atmosphäre, so schmilzt dieselbe zu einer farblosen Flüssigkeit.

Nach G. Chancel und F. Parmentier (4) ist die für die Einwirkung der *Alkalien auf Schwefelkohlenstoff* gegebene Gleichung : $3 CS_2 + 6 KOH = CO_3K_2 + 2 CS_3K_2 + 3 H_2O$ nicht zutreffend. Wenigstens liegen die Verhältnisse beim Barythydrat etwas anders. Barytwasser wirkt auf Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig ein. Erhöht man jedoch die Temperatur, so erhält man rasch einen weiſsen Niederschlag von Baryumcarbonat und eine schöne gelbe Flüssigkeit, die sich jedoch bei längerem Erhitzen immer mehr entfärbt, während sich das Carbonat vermehrt. Bei mehrstündigem Erhitzen in zugeschmolzenen und mit einem indifferenten Gas gefüllten Röhren auf 100° erhält man schlieſslich sämmtlichen Kohlenstoff des Schwefel-

(1) Ung. naturw. Ber. 1, 79. — (2) JB. f. 1882, 252. — (3) Compt. rend. 98, 706. — (4) Daselbst 99, 892.

kohlenstoffs als kohlensauren Baryt abgeschieden, während in der fast kaum gefärbten Flüssigkeit Baryumsulfhydrat gelöst ist. Die Zersetzung entspricht daher der Gleichung : $CS_2 + 2 Ba(OH)_2 = BaCO_3 + Ba(SH)_2 + H_2O$. Sie haben diese Reaction benutzt, um die *Löslichkeit des Schwefelkohlenstoffs* in Wasser bei verschiedenen Temperaturen zu bestimmen und sind dabei zu folgenden Resultaten gelangt : 1 Liter wässeriger Lösung enthält bei 3,4° 2,0 g; bei 15,8° 1,81 g; bei 30,1° 1,53 g; bei 41,0° 1,05 g Schwefelkohlenstoff.

Nach Tchijewsky (1) ist die Verflüchtigung der *Borsäure* am gröfsten bei der Verdampfung ihres Hydratwassers, welches 10 bis 15 Proc. an Borsäureanhydrid mit fortnimmt. Läfst man die Wasserdämpfe durch Borsäure enthaltende und auf 110°, bezw. 150° erhitzte Röhren hindurchtreten, so setzen sich, da wo sich die Wasserdämpfe condensiren, im ersten Falle Krystalle des Hydrats $B(OH)_3$, im zweiten Falle dagegen solche der *Metaborsäure* $BO_2H$ ab.

Nach D. Lindo (2) zeigt die bei der Analyse von *Silicaten* durch Zersetzen der mit kohlens. Natronkali aufgeschlossenen Masse mit Salzsäure erhaltene *Kieselsäure* unter dem Mikroskop verschiedene Formen. Man kann unterscheiden zwischen der gewöhnlichen amorphen Kieselsäure aus weifsen nur in dünner Lage schwach durchscheinenden Massen, und der glasartigen Kieselsäure aus vollkommen durchsichtigen Partikelchen mit scharfen Ecken und Winkeln bestehend. Die gewöhnliche amorphe Kieselsäure wird erhalten, wenn die Schmelze ohne vorher in Wasser gelöst zu werden mit starker Salzsäure zersetzt wird; die glasartige dagegen, wenn die Schmelze vor der Abscheidung der Kieselsäure durch die Salzsäure in einer beträchtlichen Menge Wasser gelöst war. War die Schmelze in einer geringeren Menge Wasser gelöst, so dafs nach Zusatz der Salzsäure ein Theil der Kieselsäure noch in Lösung bleibt, und verdampft man dann zur Trockne, so erhält man theils glasartige, theils gewöhnliche amorphe Kieselsäure. Wird eine

(1) Bull. soc. chim. [2] 42, 324 (Ausz.). — (2) Chem. News 50, 25.

säure, sämmtliche Kieselsäure gelöst enthaltende Lösung zur Trockne verdampft, so erhält man dieselbe in durchsichtigen Partikelchen, grofs genug um von dem unbewaffneten Auge wahrgenommen zu werden. Nach dem Waschen und Trocknen sieht sie wie grob gepulvertes Glas aus. Die durch Zersetzung des Fluorsiliciums durch Wasser erhaltene und geglühte Kieselsäure zeigt unter dem Mikroskop krystallinische Partikelchen, welche Er durch Glühen der durch Zersetzung von Silicaten erhaltenen Kieselsäure niemals beobachten konnte.

G. Zabudsky (1) machte über das aus *Gufseisen* abgeschiedene *Kieselsäurehydrat* folgende Angaben. Zum Auflösen des Gufseisens wurde das von Ihm schon früher (2) vorgeschlagene Gemisch von Kupfersulfat und Chlornatrium benutzt. Der ungelöst bleibende und dann bei 125° getrocknete Rückstand ergab 3,90 Proc. H oder 35,12 Proc. $H_2O$, welches, da aller Kohlenstoff als Graphit vorhanden war, auf Rechnung des im Rückstand enthaltenen Kieselsäurehydrats gestellt werden mufs. Danach berechnet sich für dieses beim Lösen des Gufseisens zurückbleibende Kieselsäurehydrat die Formel : $(SiO_2)_6 . H_2O$. Bei langsamem Lösen des Gufseisens hinterblieb ein Hydrat von der Zusammensetzung $(SiO_2)_4 . H_2O$. Beim Auflösen des Gufseisens in der Kupferchloridlösung scheidet sich übrigens nicht alles darin vorhandene Silicium als unlösliches Kieselsäurehydrat aus, sondern ein Theil bleibt in Lösung. In dieser Beziehung zeigten sich zwei Gufseisenproben sehr verschieden. Während bei der einen Probe (I) nur etwa $^1/_9$ bis $^1/_{15}$ in die Lösung überging, löste sich bei der anderen Probe (II) fast alles Silicium auf und nur etwa $^1/_8$ der im Eisen vorhandenen Siliciummenge blieb im Rückstand zurück. Die beiden Gufseisenproben hatten folgende Zusammensetzung :

| | Chem. geb. C | Graphit | Si | S | P | Mn | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| I. | — | 1,94 | 9,50 | 0,020 | 0,11 | 12,0 | Proc. |
| II. | 0,58 | 2,88 | 5,92 | 0,027 | 0,14 | 10,9 | „ |

(1) Ber. (Ausz.) 1884, 162; Bull. soc. chim. [2] 42, 394 (Ausz.); J. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1883, [1] 604. — (2) JB. f. 1883, 1678.

Nach P. Hautefeuille und J. Margottet (1) löst sich *Kieselsäure* reichlich in dreibasischer *Phosphorsäure*. Stellt man sich durch Zusammenreiben in der Kälte eine innige Mischung von Phosphorsäure und Kieselsäurehydrat dar und erhitzt dieselbe in einer Platinschale auf 260°, so lösen sich ungefähr 5 Proc. Kieselsäure auf. Diese Menge läfst sich noch beträchtlich vermehren, wenn man eine Mischung von Phosphorsäure und Chlorsilicium anwendet und dieselbe langsam auf 260° erhitzt. Diese Lösung ist jedoch nicht beständig; unter Einwirkung der Wärme scheidet sich eine krystallisirte Verbindung der Kieselsäure mit der Phosphorsäure ab, deren Krystallform und Eigenschaften wesentlich von der Temperatur abhängen, bei welcher die Abscheidung erfolgt. Läfst man die heifse Lösung der Kieselsäure in der Phosphorsäure erkalten, so scheiden sich kleine aus abgeplatteten Tafeln bestehende Krystalle aus. Dieselben Krystalle erhält man auch, wenn man conc. Schwefelsäure zu dem Bade hinzusetzt, in welchem sie entstehen, und die Temperatur desselben etwas höher als den Siedepunkt der Schwefelsäure hält. Sie erscheinen dann in gut ausgebildeten sechsseitigen, häufig gestreiften Prismen, welche lebhaft auf das polarisirte Licht reagiren. Wasser corrodirt sie ziemlich rasch, dagegen sind sie unveränderlich in Alkohol, wodurch der Ueberschufs der Phosphorsäure leicht entfernt werden kann. Wenn man dagegen, anstatt die Lösung erkalten zu lassen, die Temperatur allmählich erhöht, so trübt sich dieselbe und gegen 360° scheiden sich sehr dünne Blättchen aus, welche in so grofser Zahl auftreten, dafs die ganze Masse erstarrt zu sein scheint. Die Blättchen sind alle sechsseitig, es dürfte jedoch noch verfrüht sein, sie dem hexagonalen System zuzuzählen. Sie gleichen oberflächlich dem Tridymit, von dem sie sich aber dadurch unterscheiden, dafs sie beim Schmelzen mit Silbernitrat phosphorsaures Silber geben. Die Blättchen sind in Alkohol unveränderlich, von kaltem Wasser werden sie langsam unter Bildung von Phosphorsäure angegriffen. Diese beiden Modificationen

(1) Compt. rend. 99, 789; Vgl. JB. f. 1883, 321.

bilden sich nicht, wenn man die Kieselsäurelösung rasch erhitzt. Die Lösung bleibt dann durchsichtig bis gegen 700° und zwischen 700 und 800° scheiden sich die schon früher beschriebenen (1) regulären Octaëder mit Würfelflächen aus. Erhitzt man endlich die nur wenig Kieselsäure enthaltende Phosphorsäure rasch auf 900 bis 1000°, so erhält man schief rhombische, auf das polarisirte Licht wirkende Prismen. Diese Krystalle sind bei hoher Temperatur beständiger als die vorhergehenden. Erhitzt man nämlich langsam auf 1000°, so entsteht jede der beschriebenen Formen, aber bei fortdauernder Einwirkung der Hitze werden die Blättchen und Octaëder bald angegriffen, während die Prismen sich fortwährend vergröfsern. Alle diese verschiedenen Krystalle haben dieselbe Zusammensetzung $P_2O_5 . SiO_2$. Die *Kieselphosphorsäure* ist daher polymorph, sie kann in vier verschiedenen Krystallformen auftreten: in hexagonalen Krystallen unterhalb 300°, in tridymitähnlichen Blättchen gegen 360°, in regulären Octaëdern bei 700 bis 800° und in schief rhombischen Prismen bei 900 bis 1000°. Daneben existirt auch noch ein chemischer Unterschied, da die hexagonalen Krystalle vom Wasser angegriffen werden, die octaëdrischen und prismatischen dagegen nicht.

---

## Metalle.

E. J. Maumené (2) veröffentlichte eine Abhandlung über die Hydrate der *Alkalien*, nach welcher die verschiedenen Wassermengen nicht, wie man bis jetzt annimmt, ganzen Molekeln des Wassers entsprechen, sondern gemäfs Seiner „Théorie générale" von dem Aequivalentgewicht des Kaliumoxyds und Wassers abhängen, daher z. B. $^{47}/_9$ Wasser auf 1 $K_2O$ enthalten sollen.

(1) JB. f. 1883, 321. — (2) Compt. rend. 99, 631.

R. A. Cripps (1) machte Angaben über das krystallisirte *Natronhydrat*. Nach Seinen Analysen ist es nach der Formel 3 NaOH . 4 $H_2O$ zusammengesetzt; es schmilzt bei ungefähr 60°. *Kalihydrat* krystallisirt zu erhalten gelang Ihm nicht.

Nach A. Vogel (2) findet sich in der bei länger andauernder Rothgluth aus Meerschwämmen erhaltenen sehr kieselsäurereichen Asche keine Spur von Jodverbindungen vor. Es rührt diefs von der Zersetzbarkeit des *Jodkaliums* her. Wird letzteres mit Quarzpulver gemischt längere Zeit im Platintiegel zur Rothgluth erhitzt, so ergiebt sich ein Verlust von 48 bis 50 Proc. Jod. Die Alkalinität des Jodkaliums nimmt beim Erhitzen im Platintiegel bedeutend zu. Erhitzt man es stark in einer Probirröhre, so wird ein über die Mündung gehaltenes Stärkepapier blau gefärbt. Zum Nachweis von *Jod* setzt Er dem Stärkekleister etwas Kaliumnitrit zu, so dafs auch verdünnte Essigsäure die Jodreaction hervorrufen kann.

H. Böttger (3) hat die *Sulfurete des Natriums* ausführlich untersucht. *Natriummonosulfid* $Na_2S . 5 H_2O$ erhält man, wenn von einer alkoholischen Lösung von Natriumhydroxyd die eine Hälfte mit Schwefelwasserstoff vollständig gesättigt und dazu die andere Hälfte in einem verschliefsbaren Cylinder gesetzt wird. Es scheidet sich ein weifser krystallinischer Körper aus, der sich beim Erhitzen auf 90° löst und beim Erkalten in Form langer prismatischer Krystalle wieder erscheint. Durch wiederholtes Auflösen und Krystallisirenlassen werden die Krystalle gereinigt. Dieselben verwittern über Schwefelsäure unter Verlust eines Theils ihres Krystallwassers, bei 100° gehen 3 Mol., bei 180° sämmtliche 5 Mol. Krystallwasser fort. Die entwässerte Substanz nimmt das Wasser wieder reichlich auf und bildet damit allmählich einen dicken Brei. Kohlensäure wirkt auf das wasserhaltige Schwefelnatrium schon in der Kälte unter Bildung von Natriumcarbonat und Schwefelwasserstoff ein, während das

(1) Pharm. J. Trans. [3] **14**, 838. — (2) Ber. (Ausz.) 1884, 809; Bairische Acad. Ber. d. mathem.-physik. Classe 1884, 5 bis 10. — (3) Ann. Chem. **223**, 335.

entwässerte nur zum Theil und erst bei höherer Temperatur durch Kohlensäure zersetzt wird. *Natriumdisulfid* $Na_2S_2 . 5H_2O$ entsteht beim Auflösen der theoretischen Menge Schwefelblumen in einer alkoholischen Lösung des Monosulfids und scheidet sich aus der beim Erwärmen dunkelbraunen, beim Erkalten heller werdenden Lösung in schwefelgelben, zu strahligen Drusen gruppirten Krystallen aus. Es verliert schon bei 45° einen Theil seines Krystallwassers und schmilzt bei 100° unter Verlust von 3 Mol. Wasser zu einer rothbraunen Masse. *Natriumtrisulfid* $Na_2S_3 . 3H_2O$ wird wie das Disulfid erhalten; es scheidet sich aus der alkoholischen Lösung bei Winterkälte (— 10°) in dunkelgoldgelben, concentrisch gruppirten Krystallen ab, welche bei 100° unter Abgabe von 2 Mol. Wasser zu einer leberbraunen Masse schmelzen. *Natriumtetrasulfid* $Na_2S_4 . 8H_2O$. Aus der in gleicher Weise wie die vorhergehenden Sulfide dargestellten alkoholischen Lösung des Tetrasulfids schieden sich selbst bei — 23° noch keine Krystalle ab, erst nach dem Abdestilliren der Hälfte Alkohol wurden bei — 15° orangerothe, concentrisch gruppirte Krystalle erhalten, welche leicht verwitterten und bei Temperaturen über 100° leicht einen Theil ihres Schwefels als Schwefelwasserstoff verloren. *Natriumpentasulfid* $Na_2S_5 . 8H_2O$ schied sich in dunkel orangegelben Krystallen aus der Mutterlauge einer alkoholischen Lösung ab, welche wie die obigen bereitet war und aus welcher in der Winterkälte Krystalle des Tetrasulfids sich abgesetzt hatten. Es verliert schon bei 100° einen Theil des Schwefels und bei höherer Temperatur tritt vollständige Zersetzung ein. Es vermag, wie schon Berzelius bemerkte, überschüssigen Schwefel aufzulösen, der sich beim Erkalten wieder krystallinisch abscheidet.

Derselbe (1) hat ferner die Constitution der *Alkalipolysulfide* aufzuklären versucht. Die Ansichten darüber sind bekanntlich getheilt. Die einen Forscher nehmen eine constante Valenz der Schwefel- und Metallatome und eine kettenförmige Aneinanderlagerung, z. B. Na–S–S–S–S–S–Na, die anderen dagegen wech-

(1) Ann. Chem. **222**, 342.

selnde Valenz entweder der Schwefelatome oder der Metallatome an. Nach Geuther (1) ist z. B. die Constitution der Kaliumpolysulfide durch die Formeln $S{=}\overset{III}{K}{-}S{-}\overset{I}{K}$, $S{=}\overset{III}{K}{-}S{-}\overset{III}{K}{=}S$, $S_2{\equiv}\overset{V}{K}{-}S{-}\overset{III}{K}{=}S$, $S_2{\equiv}\overset{V}{K}{-}S{-}\overset{V}{K}{\equiv}S_2$ auszudrücken, nach Drechsel (2) ist dagegen der chemische Werth der Schwefelatome wechselnd und der der Kaliumatome constant einwerthig anzunehmen, so dafs das Tetra- und Pentasulfid des Kaliums als ein Sulfit und Sulfat zu betrachten ist, in welchem der Sauerstoff durch Schwefelatome ersetzt ist: $\overset{II}{S}{=}\overset{IV}{S}{=}(SK)_2$ und $S_2{\equiv}\overset{VI}{S}{=}(SK)_2$. Um über die Zulässigkeit der letzteren Ansicht ein Urtheil zu gewinnen, liefs Er Bleihydroxyd auf diese Sulfide einwirken und fand, dafs bei *Natriumpentasulfid* nur Schwefelblei, thioschwefelsaures Natrium, bei *Natriumtetrasulfid* aufserdem freies Natriumhydroxyd entstand. Natriumtetra- resp. -pentasulfid verhält sich daher dem Bleihydroxyd gegenüber wie Natriummonosulfid + Schwefel. Letzterer, welcher zunächst abgeschieden wird, wirkt auf das gleichzeitig entstehende Natriumhydroxyd unter Bildung von Thiosulfat ein. Danach erscheint es unzulässig, diese Polysulfide als den Sauerstoffsalzen des Schwefels analog constituirt aufzufassen, denn in diesem Fall würde nur eine Auswechslung des Schwefels gegen Sauerstoff stattgefunden und beim Tetrasulfid Natriumsulfit, beim Pentasulfid Natriumsulfat sich gebildet haben.

A. Geuther (3) hat die Einwirkung von Bleihydroxyd und Silberoxyd auf die wässerige Lösung von *Natriumpentasulfid und Natriumthiosulfat* näher untersucht, um die Unrichtigkeit der Ansicht, die Polysulfide seien Thiosulfate, noch weiter zu begründen. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dafs frisch gefälltes feuchtes Bleihydroxyd resp. Silberoxyd mit frisch bereiteter Natriumpentasulfidlösung bei gewöhnlicher Temperatur bis zur völligen Umsetzung geschüttelt wurden. Dabei wurde gerade so viel Natronhydrat regenerirt, als zur Bildung des

(1) Lehrbuch der Chemie, Jena 1870, 222. — (2) JB. f. 1871, 210. — (3) Ann. Chem. **226**, 232.

Pentasulfids verwendet wurde. Die Umsetzung konnte somit nur nach der Gleichung: $3\,Na_2S_5 + Pb_3O_4H_2 + 2\,H_2O = 6\,NaOH + 12\,S + 3\,PbS$ vor sich gegangen sein. Das Natriumpentasulfid verhält sich somit thatsächlich wie Natriummonosulfid + Schwefel und das von Böttger (oben) beobachtete Auftreten von Natriumthiosulfat kann nur einer secundären Reaction der Einwirkung des Schwefels auf die Natronlauge zuzuschreiben sein. In gleicher Weise verläuft die Einwirkung des Silberoxyds. Es bildet sich Schwefel, Schwefelsilber und Natronhydrat, kein Dithionit, auffallenderweise aber eine gewisse Menge Sulfat, welches wohl durch die oxydirende Wirkung des Silberoxyds auf den Schwefel entstanden sein wird. Ein in dieser Richtung angestellter Versuch zeigte, daſs beim Schütteln von Schwefelblumen mit Silberoxyd und Wasser eine geringe Menge Schwefelsäure gebildet wird. Trägt man in eine Lösung von *Natriumthiosulfat* (*Natriumdithionit*) feuchtes Bleihydroxyd ein, so wird dieselbe sofort stark alkalisch, im Filtrat ist jedoch nur eine Spur Schwefelsäure nachweisbar. Der Proceſs verläuft daher in der Kälte zuerst in der Weise, daſs sich Silberdithionit oder ein Doppelsalz desselben mit Natriumdithionit und Natronhydrat bildet. Beim längeren Stehen, rasch beim Kochen, wird Schwefelsilber abgeschieden, es bildet sich Schwefelsäure, die mit dem Natriumhydroxyd Natriumsulfat bildet. Das Silberoxyd wirkt somit nicht einfach in der Weise, daſs Schwefel gegen Sauerstoff ausgetauscht wird; daher die Ansicht, die Polysulfide sowohl als die Dithionite seien Thiosulfate, falsch sein muſs.

J. Bewad (1) hat die Löslichkeit des reinen *Lithiumcarbonats* in Wasser bestimmt: 100 Thle. Wasser lösen

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| bei 0° | 1,539 Thle. $Li_2CO_3$, | | bei 50° | 1,181 Thle. $Li_2CO_3$, | |
| „ 10 | 1,406 „ | „ | „ 75 | 0,866 „ | „ |
| „ 20 | 1,329 „ | „ | „ 100 | 0,728 „ | „ |

bei 102°, je nachdem ob $^1/_4$ oder $^1/_2$ Stunde lang gekocht wird, 0,796 oder 0,955 Thle. Von dem *sauren Carbonat* $HLiCO_3$ lösen

(1) Ber. (Ausz.) 1884, 406; Jour. d. russ. phys.-chem. Gesellsch. 1884, [1] 591.

sich bei 13° 5,501 Thle. Die Löslichkeit des Lithiumcarbonats nimmt somit mit steigender Temperatur ab.

F. C. Robinson und C. C. Hutchins (1) gewinnen *Rubidium und Cäsium* aus *Lepidolith*, indem Sie das feinst gepulverte Mineral mit einem gleichen Gewicht Flufsspath vermischen, in einer Bleischale mit gewöhnlicher Schwefelsäure zu einem dünnen Brei anreiben und auf dem Sandbad einige Stunden erhitzen, bis die Masse hart und trocken geworden ist. Die erkaltete Masse wird dann zerrieben und einige Male mit Wasser ausgekocht, sowie heifs filtrirt. Die Filtrate enthalten Cäsium-, Rubidium- und Kaliumalaun, von welchen die beiden ersteren wegen ihrer geringeren Löslichkeit leicht von letzterem getrennt werden können. Aus 1000 g Lepidolith von Hebron, Maine, wurden derart 30 g Cäsium- und Rubidiumalaun erhalten.

G. André (2) erhielt durch Auflösen von 3 Thln. feingepulvertem caustischem Baryt in einer heifsen Lösung von 20 Thln. Chlorbaryum in 50 Thln. Wasser und Filtriren der noch 5 Minuten lang im Kochen erhaltenen Lösung nach dem Erkalten warzenartig gruppirte perlmutterglänzende Blättchen, welche einem *Baryumoxychlorid* (3) $BaCl(OH) . 2 H_2O$ entsprechen. Ein Körper von der gleichen Zusammensetzung, nur etwas mehr Wasser enthaltend, bildet sich auch, wenn 6 Thle. Baryt statt 3 Thln. angewendet werden. Die Abscheidung der perlmutterglänzenden Blättchen findet in diesem Falle schon bei 50 bis 60° statt, während im ersteren die Blättchen erst bei 25° erscheinen.

A. Joly (4) hat im Anschlufs an Seine (5) Untersuchungen über die Zersetzung des sauren Calciumphosphats nun auch die des *sauren Baryumphosphats* näher untersucht. Wird das *Monobaryumphosphat* $BaH_4(PO_4)_2$ mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht, so scheidet sich Dibaryumphosphat

(1) Am. Chem. J. 6, 74; Chem. News 49, 253. — (2) Compt. rend. 98, 572. — (3) Vgl. André, JB. f. 1881, 1118 und Beckmann, JB. f. 1881, 219; f. 1882, 279; f. 1883, 349. — (4) Compt. rend. 98, 1274. — (5) JB. f. 1883, 315.

$BaHPO_4$ aus und die stark saure Flüssigkeit enthält freie Phosphorsäure. Diese Zersetzung unterscheidet sich von der des Monocalciumphosphats nur durch die verschiedenen Grenzwerthe, welche man beobachtet, wenn man die gleiche Menge Wasser mit wachsenden Mengen des Salzes zusammenbringt und das Verhältnifs zwischen Basis und Säure in der resultirenden Flüssigkeit bestimmt. Unter Annahme, dafs aller Baryt in der Lösung als Monobaryumphosphat enthalten sei, läfst sich daraus die in der Lösung befindliche Menge gebundener und freier Phosphorsäure, sowie das unverändert gelöste Monobaryumphosphat berechnen. Sei P das Gewicht des in 100 g Wasser von 15° aufgelösten, p dasjenige des unverändert in der Lösung befindlichen Monobaryumphosphats, $\frac{p}{P}$ der Coëfficient, welcher das Verhältnifs des ohne Zersetzung gelösten Salzes ausdrückt, und $R = \frac{s}{c}$ das Verhältnifs der Gesammtphosphorsäure s zur gebundenen Phosphorsäure c, so ergeben sich folgende Resultate:

| P | Menge des Baryts | Menge der Phosphorsäure Gesammt = s | gebunden = c | frei | p | $\frac{p}{P}$ | R |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,96 | 0,295 | 0,39 | 0,37 | 0,02 | 0,85 | 0,89 | 1,06 |
| 2,83 | 1,05 | 1,10 | 0,97 | 0,13 | 2,27 | 0,80 | 1,12 |
| 5,53 | 1,40 | 1,84 | 1,30 | 0,54 | 3,08 | 0,55 | 1,41 |
| 10,28 | 2,33 | 3,28 | 2,16 | 1,12 | 5,02 | 0,49 | 1,52 |
| 20,22 | 3,86 | 6,13 | 3,58 | 2,55 | 8,34 | 0,41 | 1,71 |
| 30,30 | 5,12 | 8,88 | 4,75 | 4,13 | 11,07 | 0,37 | 1,82 |
| 45,60 | 7,26 | 13,15 | 6,74 | 6,41 | 15,70 | 0,35 | 1,95 |
| 72,40 | 11,20 | 20,73 | 10,37 | 10,36 | 24,15 | 0,33 | 1,99 |

Man sieht aus dieser Tabelle, dafs wenn die Menge des Monobaryumphosphats von 1 bis 72 g wächst, das Verhältnifs zwischen Gesammt- und gebundener Phosphorsäure 1 : 2 beträgt, d. h. dafs in der concentrirtesten Lösung, welche mittelst eines Ueberschusses von Monobaryumphosphat erhalten wird, Phosphorsäure

und Baryt im Verhältnifs von 2 Aeq. : 1 Aeq. enthalten sind, was der Gleichung entspricht : $3 BaH_4P_2O_8 = 2 BaHPO_4 + BaH_4P_2O_8 + 2 PO_4H_3$. Ein Drittel des Phosphats ist somit ohne Zersetzung gelöst, während die beiden andern Drittel sich in dibasisches Phosphat und freie Phosphorsäure zerlegt haben. Stellt man den Gang der Zersetzung graphisch dar und nimmt als Abscisse die Werthe von P, als Ordinate die Werthe von $\frac{p}{P}$, so sieht man sofort, dafs die Einwirkung keine continuirliche ist. Für P unter 5,5 ist die Curve eine nahezu gerade Linie, aber sobald der Werth von P 5,5 erreicht, beugt sich die Curve stark gegen die x-Axe und wird asymptotisch. Die Zersetzung des Monobaryumphosphats durch Wasser findet daher in zwei auf einander folgenden Phasen statt. In der ersten wächst mit zunehmendem P die Menge des sich ohne Zersetzung lösenden Salzes in geometrischer Progression. Sowie jedoch die Hälfte des ursprünglichen Salzes zersetzt ist, ändert sich die Erscheinung. Er schliefst daraus, dafs sich in der Flüssigkeit übersaure Salze $BaH_4P_2O_8 . PO_4H_3$, oder $BaH_4P_2O_8 . 2 PO_4H_3$ gebildet haben, deren Menge sich mit der Acidität der Flüssigkeit vermehrt und welche an der Grenze schliefslich allein noch vorhanden sind.

H. Le Chatelier (1) hat Seine (2) Versuche über Darstellung von Doppelverbindungen der Haloïdsalze mit Sauerstoffsalzen fortgesetzt. *Calciumboratchlorid* (Calciumchloroborat) $B_2O_3 . 3 CaO . CaCl_2$ erhält man, wenn man irgend eine Mischung von Kalk und *Borsäure* in geschmolzenes Chlorcalcium einträgt. Dieselbe löst sich zunächst unter Erglühen ohne Rückstand auf, nach einiger Zeit aber trübt sich die Masse, indem sich ein krystallinischer Niederschlag des Boratchlorids absetzt. Krystalle von mehreren Millimeter Länge erhält man, wenn man den Tiegel mit dem geschmolzenen Chlorcalcium seitwärts erhitzt und die Temperatur so regulirt, dafs dieses Salz auf der Oberfläche in einer gewissen Ausdehnung erstarren kann. In Folge

(1) Compt. rend. **99**, 276. — (2) JB. f. 1883, 344.

der ungleichen Vertheilung der Temperatur löst sich der krystallinische Niederschlag, welcher sich am Boden abgesetzt hat, zum Theil wieder auf, und bildet neue Krystalle, welche sich an der festgewordenen Decke des Chlorcalciums anhängen und nach dem Ausgiefsen des flüssig gebliebenen Chlorcalciums in vollkommen ausgebildeten Krystallen, welche dem triklinen System angehören, zum Vorschein kommen. Die erhaltene Verbindung wird rasch durch Wasser und feuchte Luft, langsam durch absoluten Alkohol zersetzt. Ein Doppelsalz von *Eisenoxyd mit Calciumoxyd* und *-chlorid* (*Calciumchloroferrit*) $Fe_2O_3 . CaO . CaCl_2$ erhält man in ähnlicher Weise, wie die vorhergehende, in stark glänzenden, leicht spaltbaren Prismen, welche an der Luft und im Wasser unveränderlich sind und daher eine Trennung des überschüssigen Chlorcalciums gestatten. Versuche, mit anderen Säuren, sowie mit Chromoxyd und Thonerde, Zinkoxyd, Mangandioxyd analoge Verbindungen zu erhalten, waren bis jetzt erfolglos, dagegen konnte Er mittelst Fluorcalcium einige den obigen entsprechende Körper darstellen.

C. W. Folkard (1) beschrieb einige *Molekülverbindungen des Calciums.* Läfst man eine Mischung von trockenem Wasserstoff und Schwefelwasserstoff über Kalkhydrat streichen, bis keine Aenderung des Gewichts mehr wahrnehmbar ist, so erhält man ein grünes Pulver von der Zusammensetzung $4 Ca(OH)_2 . 3 H_2S$. Im Leuchtgasstrom auf 100° erhitzt verliert es Wasser und Schwefelwasserstoff und es hinterbleibt eine Verbindung $2 Ca(OH)_2 . 2 (CaO . H_2S)$, welches bei etwas gesteigerter Temperatur nochmals Wasser verliert, unter Zurücklassung eines gelblichweifsen Salzes von der Zusammensetzung $2 Ca(OH)_2 . (CaO, H_2S) . CaS$. Bei Rothglühhitze werden aufs Neue 2 Mol. Wasser eliminirt und der zurückbleibende Körper von der Zusammensetzung $2 CaO . (CaO, H_2S) . CaS$ verglimmt beim Erhitzen an der Luft und verbrennt wie Zunder zu Calciumsulfat. Er vergleicht diese Körper, in denen Er Molekülverbindungen des Calciumhydroxyds mit Calciumoxyhydrosulfid annimmt, mit dem

(1) Chem. News 40, 258.

*Chlorkalk*, dem Er eine ähnliche Constitution $Ca(OH)_2 . CaO . Cl_2 . H_2O$ zuschreibt.

A. Geuther (1) hat die *Calciumoxysulfide*, deren Zusammensetzung insofern eigenthümlich ist, daſs sie als krystallwasserhaltige Verbindungen eines Calciumpolysulfids mit Calciummonoxyd betrachtet werden können, näher untersucht. Die bis jetzt bekannten zwei Calciumoxysulfide wurden als Herschell's Krystalle und Buchner's Krystalle unterschieden; am eingehendsten untersucht waren dieselben bis jetzt von Schöne (2). Die Darstellung von Herschell's Krystallen gelingt leicht, wenn 50 g Schwefelblumen mit 100 g Kalkhydrat und 2 kg Wasser in einem mit einer Porcellanschale gut bedeckten Topf 6 Stunden lang gekocht, dann rasch bis zu $^1/_4$ des Volumens abgedampft und in eine Kochflasche abfiltrirt werden, welche man 8 bis 14 Tage gut verkorkt an einem kühlen Orte stehen läſst. Die abgeschiedenen Krystalle werden mit der Mutterlauge herausgespült und, ohne sie mit Wasser abzuwaschen, durch Pressen zwischen Filtrirpapier von der Mutterlauge befreit. Man erhält derart entweder orangefarbene oder mehr strohgelbe Prismen mit violettrothem Flächenschein, welche sehr zerbrechlich, in gut verschlossenem Gefäſs längere Zeit unverändert haltbar sind und bei Sommertemperatur über Schwefelsäure verwittern. Mit Wasser übergossen geben sie unter Zersetzung eine gelbe Lösung und werden weiſs; beim Kochen mit Wasser hinterbleibt alkalisch reagirendes Calciumhydroxyd. In der Lösung läſst sich weder Schwefelsäure noch Thioschwefelsäure nachweisen. In verdünnter Salzsäure lösen sich die Krystalle unter Abscheidung von braungelbem weichem Schwefel. Mit concentrirter Salzsäure geben sie fast farbloses Wasserstoffpersulfid. Beim Erhitzen auf 100° geben sie Wasser und Schwefelwasserstoff, beim stärkeren Erhitzen sublimirt Schwefel und es hinterbleibt ein basisch reagirender, in Wasser fast unlöslicher Rückstand. Durch genaue Analysen und Bestimmungen des als Schwefelwasserstoff entweichenden und im freien Zustand sich abschei-

(1) Ann. Chem. 224, 178. — (2) JB. f. 1862, 128.

denden Schwefels ergiebt sich, abweichend von den Angaben Schöne's, die Zusammensetzung dieser Krystalle gleich $CaS_3 . 2CaO . 10H_2O$ oder $11H_2O$. Es ist jedoch möglich, dafs sich Calciumtrisulfid und Calciumoxyd auch in andern Verhältnissen zu im Aeufsern ähnlichen, vielleicht isomorphen Krystallen von gleichem Verhalten verbinden können, z. B. $2 CaS_3 . 3CaO . 20H_2O$. Für die Buchner'schen Krystalle, welche von Schöne entweder nach der Rose'schen Methode (Einleiten von Schwefelwasserstoff in Kalkhydrat und längeres Stehenlassen in ungenügend verschlossenen Gefäfsen), oder in der Weise erhalten wurden, dafs 2 Thle. reines Calciummonosulfid mit 1 Thl. Schwefel und 20 Thln. Wasser eine halbe Stunde gekocht und die ganze Masse unfiltrirt in einem verschlossenen Kolben 3 Tage hingestellt wurden, berechnet Er die Zusammensetzung $CaS_3 . 3 CaO . 14$ oder $15H_2O$, welche besser als die von Schöne aufgestellte Formel mit den von Letzterem gefundenen Schwefel-, Calcium- und Wassermengen übereinstimmt. Für die Annahme Schöne's, dafs die Calciumoxysulfide Calciumtetrasulfid enthalten, ergiebt sich, wie Er diefs ausführlich beleuchtet, keine sichere Begründung. Die von Gay-Lussac beim Stehen einer Lösung von Schwefelstrontium erhaltenen und für *Zweifach-Schwefelstrontium* gehaltenen dunkelbraunen rhomboëdrischen Krystalle, für welche Schöne einen Sauerstoffgehalt nachgewiesen hatte, und die von Demselben als ein *Strontiumoxysulfid* $SrO . SrS_4 . 12 H_2O$ angesehen wurden, lassen sich nach Geuther betrachten als eine Verbindung oder Gemenge von *Strontiumthiosulfat* mit *Strontiumdisulfid* $S_2O_3Sr . 5 H_2O + 5 SrS_2 . 6 H_2O$.

Im Anschlufs an obige Untersuchungen über Sulfide und Oxysulfide veröffentlichte A. Geuther (1) eine ausführliche Abhandlung über die *Constitution der Polysulfide und Polyoxyde*, in welcher Er die Ansicht vertritt, dafs die Maxivalenz der Alkalimetalle und damit auch die des Wasserstoffs höher als Eins anzunehmen sei. Die Polysulfide und -oxyde des Kaliums

(1) Ann. Chem. 224, 201.

erhalten dann folgende Formeln : $(\overset{III}{K}=S)S\overset{I}{K}$; $(\overset{III}{K}=S)S(\overset{III}{K}=S$
oder $(\overset{V}{K}S_2)S\overset{I}{K}$; $(\overset{V}{K}S_2)S(\overset{III}{K}S)$; $(\overset{V}{K}S_2)S(\overset{V}{K}S_2)$; ferner $(\overset{III}{K}O)O\overset{I}{K}$
$(\overset{V}{K}O_2)O(\overset{III}{K}O)$. Aehnlich lassen sich auch für das *Wasserstoff*
*hyperoxyd* die Formel $(\overset{III}{H}O)O\overset{I}{H}$ und für das *Wasserstoffpersulfi*
die Formel $(\overset{III}{H}S)S(\overset{III}{H}S)$ oder $(\overset{V}{H}S_2)S\overset{I}{H}$ u. s. w. aufstellen.

E. Divers und Tetsukichi Shmidzu (1) haben die *Su*
*fide und Hydrosulfide des Calciums* näher untersucht. Krystall
sirtes *Calciumhydrosulfid* erhält man, wenn man Schwefelwasse
stoff durch einen steifen Teig (1 Thl. Aetzkalk und nicht gar
4 Thle. Wasser) von Calciumhydroxyd hindurchtreibt, d
verflüssigte Lösung sodann mit Aetzkalk, der am besten durc
Glühen von gefälltem Calciumcarbonat dargestellt wird, versetz
wieder mit Schwefelwasserstoff behandelt, und dieses solang
wiederholt, bis die Lösung genügend gesättigt ist, sodafs sie bei
Erkalten krystallisirt. Die Darstellung erfordert gewöhnlic
mehrere Tage, wobei die Luft vollkommen ausgeschlossen bleibe
mufs. Durch Abkühlung mit Eis wird die Krystallisation wesen
lich begünstigt; bei heifsem Wetter ist es kaum möglich, Kr
stalle zu erhalten. Die durch Absetzen vollkommen geklär
Lösung wird in einem Schwefelwasserstoffstrom decantirt ur
die beim Abkühlen sich ausscheidenden Krystalle durch Hi
durchdrücken von Schwefelwasserstoffgas von der Mutterlauge b
freit. Das Sulfid bildet farblose prismatische Krystalle $CaH_2S$
$6\,H_2O$, welche schon bei gelinder Wärme in ihrem Krysta
wasser schmelzen und sich dabei zu zersetzen beginnen. Es i
aufserordentlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, $^1/_4$ sein
Gewichts Wasser von gewöhnlicher Temperatur ist mehr a
genügend, um es in Lösung zu halten. Das spec. Gewicht ein
32 Proc. wasserfreien oder 64 Proc. wasserhaltigen Salzes en
haltenden Lösung ist 1,255 bei 23°, einer von 37,5 bezw. 75
Proc. Salzgehalt 1,310 bei 23,5°. Eine nahezu gesättigte L

(1) Chem. Soc. J. 45, 270.

sung verliert, selbst in der Wärme, kein Wasser, wenn ein trockener Strom von Schwefelwasserstoff hindurchgeleitet wird. Wird der Körper mit Wasser oder mit Kalkhydrat behandelt, so wird er in *Calciumhydroxyhydrosulfid* Ca(OH, SH) . $3 H_2O$ übergeführt. Dieselbe Verbindung entsteht auch durch Vereinigung von Calciumsulfid mit Wasser, sowie bei der Reaction von Schwefelwasserstoff auf Kalkhydrat unter Luftabschlufs. Das Calciumhydroxyhydrosulfid bildet farblose vierseitige Prismen und zwar in Form kleiner Nädelchen, meistens zu Krusten verwachsen oder sternförmig gruppirt. Es entwickelt langsam Schwefelwasserstoff und wird gelb durch Sauerstoffabsorption. Es löst sich leicht in Wasser, die Lösung wird jedoch fast sofort zersetzt, unter Abscheidung von Calciumhydroxyd, während Calciumhydrosulfid in der Lösung bleibt. Es ist unlöslich in Alkohol und wird langsam dadurch, wie durch Wasser, zersetzt in Hydroxyd und Hydrosulfid. Wirkliches *Calciummonosulfid* gemischt mit etwas Calciumhydroxyd : $5 CaS + Ca(OH)_2$ wird durch mäfsiges Erhitzen des Hydrosulfids in einem Schwefelwasserstoffstrom erhalten; dabei mengt sich auch etwas Calciumtetrasulfid bei. Es ist eine amorphe weifse Masse, welche sich weniger leicht mit Schwefelwasserstoff zu Hydrosulfid vereinigt, als Calciumoxyd selbst. Ein Versuch, durch starkes Glühen von Kalk in einem Strom von Kohlensäure und Schwefelkohlenstoff Calciumsulfid zu erhalten, ergab ein Gemenge von 11 CaS mit 5 CaO. Kohlensäure zersetzt die Calciumhydrosulfide, andererseits zerlegt aber auch Schwefelwasserstoff das Calciumcarbonat, so dafs Kohlensäure entweicht und das Carbonat in Lösung geht. Kohlensäure mit genügend Schwefelwasserstoff vermengt kann durch Kalkwasser hindurch geleitet werden, ohne dasselbe zu trüben. Nach Odling entweicht beim Kochen von Calciumhydrosulfid Schwefelwasserstoff und es bildet sich Calciumpolysulfid. Diese Reaction ist nach Ihnen umkehrbar. Wenn Schwefelwasserstoff in eine kalte und genügend verdünnte Lösung von Calciumpolysulfid eingeleitet wird, so entsteht ein reichlicher Niederschlag von Schwefel und die Lösung entfärbt sich unter Bildung von *Calciumhydrosulfid.* Bei beiden Reactionen ent-

halten die Lösungen in jedem Zwischenstadium nur Hydrosulfi
und Pentasulfid. Sie sind der Ansicht, dafs diese bemerken
werthen Reactionen auf die vorübergehende Bildung von Wasse
stoffpentasulfid zurückgeführt werden können. — Die Umwand
lung des *Calciumhydrosulfids* in *-thiosulfat* durch Oxydatio
wird gewöhnlich durch die Gleichung $CaH_2S_2 + 2O_2 = CaS_2O$
$+ OH_2$ ausgedrückt; die Richtigkeit derselben ist jedoch meh
als zweifelhaft. Leitet man andauernd einen raschen Luftstro
durch die Lösung des Hydrosulfids, so bildet sich fast nu
Hydroxyhydrosulfid, während Thiosulfat und Pentasulfid nur
verschwindend kleinen Mengen auftreten. Das Gleiche ist auc
der Fall, wenn Calciumpentasulfid der Einwirkung eines stark
Luftstromes ausgesetzt wird. Wenn jedoch der Schwefelwasse
stoff, statt fortgeführt zu werden, sich oxydiren kann, so find
die Bildung reichlicher Mengen von Thiosulfat statt, so da
dasselbe erst durch die Einwirkung der Oxydationsproducte d
Schwefelwasserstoffs entsteht. — In einem Zusatz verallgemeiner
E. Divers (1) noch diese *Theorie der Bildung des Thiosulfat*
Zuerst werden die Calciumhydrosulfide durch Wasser zerlegt
Calciumhydroxyd und Schwefelwasserstoff. Zweitens wird d
Schwefelwasserstoff durch die Luft oxydirt und nicht das Ca
ciumsalz; drittens wird nur der Wasserstoff des Schwefelwasse
stoffs wegoxydirt und viertens wirkt der Schwefel auf das Ca
ciumhydroxyd unter Bildung von Calciumpentasulfid und Thi
sulfat. Die schliefsliche Umwandlung des Calciumpentasulfi
in Thiosulfat ist die gleiche wie die des Calciumhydrosulfid
Es ist auch keine directe Oxydation, sondern sie besteht in d
Zerlegung des Pentasulfids in Schwefel, Schwefelwasserstoff u
Kalk, Oxydation des Schwefelwasserstoffs und Einwirkung d
freigewordenen Schwefels auf den Kalk. Neben der Bildun
des Thiosulfats aus Schwefel und Kalk giebt es noch zw
andere, nämlich die Einwirkung der *schwefligen Säure* auf e
Hydrosulfid und die des Schwefels auf ein *schwefligsaures Sal*
Diese drei Methoden sind aber im Wesentlichen eine und di

(1) Chem. Soc. J. 45, 696.

selbe. Wenn schweflige Säure auf ein Hydrosulfid reagirt, so entsteht ein Sulfit und Schwefelwasserstoff wird frei, der nun mit dem Schwefeldioxyd sich zu Schwefel umsetzt, und dieser Schwefel verbindet sich mit dem entstandenen Sulfit zu Thiosulfat. Zerlegt man die Reaction, die bei der Einwirkung des Schwefels auf Kalk stattfindet, so ist das Nächstliegende, dafs sich ähnlich wie beim Chlor der Schwefel zwischen Metall und Sauerstoff theilt. Es bildet sich Calciumsulfit, das sich mit dem Schwefel zu Thiosulfat verbindet. Zwei von diesen Methoden sind daher nur specielle Fälle von der einen dritten, welche in der Verbindung des Schwefels mit Calciumsulfit besteht, und es giebt daher eigentlich nur eine einzige Methode der Bildung des Thiosulfats.

T. Carnelley (1) machte detaillirte Angaben über die Schmelzpunkte von *Chlor- und Bromberyllium*. Rohes Chlorberyllium schmolz niedriger als Chlorblei (498°) und konnte zum Theil schon im Dampf des siedenden Schwefels (447°) geschmolzen werden. Das durch Sublimation gereinigte und vollkommen ohne Rückstand flüchtige Chlorberyllium schmolz höher als Silberpyrophosphat (585°), aber niedriger als Natriummetaphosphat (617°); es schien genau bei derselben Temperatur zu schmelzen wie Kupferjodür (601°). Das *Bromberyllium* schmilzt höher als Chlorblei, Jodsilber (527°), Borax (561°), Silberpyrophosphat dagegen niedriger als Natriummetaphosphat und fast genau bei derselben Temperatur wie Chlorberyllium; das letztere vielleicht etwas höher. — Gemeinschaftlich mit O'Shea versuchte Er vergeblich, in einer Stickstoffatmosphäre unter vermindertem Druck die Dampfdichte des *Chlorberylliums* in einem Glasgefäfs zu bestimmen, da hierbei Chlor entwickelt und das Glas angegriffen wurde.

P. Marguerite-Delacharlonny (2) hat Seine (3) Untersuchungen über den Wassergehalt des *krystallisirten Aluminiumsulfats* ausführlicher veröffentlicht. — Derselbe (4) machte

(1) Ber. 1884, 1357. — (2) Ann. chim. phys. [6] **1**, 425. — (3) JB. f. 1883, 358. — (4) Compt. rend. **99**, 800.

ferner Angaben über wasserreichere Krystalle von *Aluminium-sulfat* $Al_2(SO_4)_3 . 27 H_2O$, welche sich unterhalb 9,5° bilde Um diese Verbindung sicher zu erhalten überläfst man das a gefeuchtete Aluminiumsulfat $Al_2(SO_4)_3 . 16 H_2O$ einige Tage ein Temperatur von 6 bis 8°. Es bilden sich zunächst an einig Punkten der feuchten Masse Krystallgruppen, welche sich na und nach weiter ausbilden. Nach Pisani sind es hexagona Prismen mit aufgesetzten Rhomboëderflächen. Sobald die Te peratur über 9,5° steigt, wird ihre Bildung unmöglich, sog die schon gebildeten Krystalle werden zerstört und gehen das ursprüngliche Salz über. Man kann die Bildung der wasse reicheren Krystalle sehr beschleunigen, wenn man der ang feuchteten und abgekühlten Masse einige schon fertig gebilde Krystalle des höheren Hydrats zusetzt und lebhaft bewegt. A freier Luft verliert das Sulfat mit 27 Mol. Wasser einen Th desselben und verwandelt sich in das mit 16 Mol. In ve schlossenen Gefäfsen hält es sich jedoch unverändert. Uebe schufs von Wasser scheint die Bildung dieser Krystalle zu ve hindern. Es bildet sich nicht aus einer abgekühlten Lösu des Aluminiumsulfats, sondern nur aus den befeuchteten Kr stallen. Da sich von den wasserreichen Krystallen die Mutte lauge leichter entfernen läfst als von denen des Salzes n $16 H_2O$, so kann man die Bildung derselben zur Reinigung d Aluminiumsulfats benutzen.

W. D. Gratama (1) konnte das von St. Claire D ville (2) durch Erhitzen einer Mischung von Kalialaun u Kohle mit Schwefel erhaltene *Doppelsulfid des Aluminiums u Kaliums* unter keinen Bedingungen, auch nicht unter Anwendu der höchsten Hitzegrade hervorbringen.

A. de Schulten (3) hat *neutrales wasserfreies Alumini phosphat* im krystallisirten Zustand dargestellt, indem Er ei conc. Lösung von Natriumaluminat mit Phosphorsäure bis z stark sauren Reaction versetzte und die Mischung in einer z

(1) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 8, 4. — (2) J. pr. Chem. [1] 72, 2 — (3) Compt. rend. 98, 1583.

geschmolzenen Röhre während einiger Stunden auf 250° erhitzte. Es bildet sich hierbei ein reichlicher Niederschlag von kleinen hexagonalen Prismen, welche der Formel $Al_2(PO_4)_2$ entsprechen. Dieselben verlieren beim Erhitzen kein Wasser und schmelzen selbst bei Weifsgluth nicht; sie sind unlöslich in conc. Salz- und Salpetersäure und werden auch schwer von heifser conc. Schwefelsäure angegriffen. Um sie aufzuschliefsen mufs man sie mit Natriumcarbonat zusammenschmelzen. Ihr spec. Gewicht ist 2,59, sie erreichen eine Gröfse von 2 mm in der Länge und 1/10 mm in der Breite. Sie sind doppelbrechend nach einer Axe und positiv. Durch Erhitzen von Thonerdehydrat oder Chloraluminium mit Phosphorsäure erhält man nur ein krystallinisches Pulver. Es scheint somit, dafs zur Bildung der Krystalle die Gegenwart von saurem Natriumphosphat nothwendig wäre.

G. Gore (1) beschrieb eine eigenthümliche *Absorption von Jod durch Aluminium*, welche Er beobachtete, als zu der Herstellung einer galvanischen Kette ein Aluminium- und Platinstreifen in eine vollkommen farblose Lösung von Jodsäure eintauchten. Obgleich das Aluminium stark angegriffen schien, hatte sein Gewicht nicht ab-, sondern im Gegentheil zugenommen. Verschiedene Versuche, eine derartige Verbindung des Aluminiums mit Jod in wässeriger Lösung direct darzustellen, hatten keinen Erfolg, so dafs es den Anschein gewinnt, als ob nur das im nascirenden Zustand frei werdende Jod von dem Aluminium aufgenommen werden kann.

C. Auer v. Welsbach (2) beschrieb das von Ihm bei Seinen (3) Untersuchungen über die *seltenen Erden des Gadolinits* angewandte spectralanalytische Verfahren und die von Ihm zur Erzeugung eines sehr hellen Funkenspectrums construirten *Apparate*. Die Methode, welche sich im Auszug nicht wiedergeben läfst, besteht darin, dafs man vom Anbeginn der Entladung eine von Pol zu Pol reichende Brücke metallischer

(1) Chem. News 49, 1. — (2) Monatsh. Chem. 5, 1; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 88, 1237. — (3) JB. f. 1883, 357; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 88, 332.

Dämpfe herstellt, wodurch die Spannungsdifferenz des Strome bedeutend erniedrigt werden kann, um dieselben Resultate wi mit Strömen von starker Spannung zu erhalten. Am einfachste gelingt diefs derart, dafs man die die beiden Pole bildenden Dräht unter Reibung übereinander hinwegführt. Es wird dabei ein kleine Menge Substanz abgerieben, welche im letzten Momen der Berührung der beiden Pole zum Verdampfen erhitzt wir und dadurch die Brücke bildet, welche durch den dem ga vanischen Strom nacheilenden Extrastrom in starkes Glühe versetzt wird. Die Extrastromspirale, die günstigste Form zu Erzeuguug intensiver Inductionsströme, ersetzt hier den Ruhm korff'schen Apparat. Schon bei Anwendung von drei Bun sen'scher Elemente bietet das Spectrum einen prachtvollen Anblic dar. Die charakteristischen Spectrallinien leuchten in aufserordent lichem Glanz, der noch dadurch erhöht wird, dafs die Linie auf fast schwarzem Grunde auftreten und dafs fast jede Luf linie fehlt.

In einer zweiten Abhandlung machte Derselbe (1) noc weitere Angaben über das von Ihm zur Trennung der seltene *Erden* angewandte „Oxydverfahren", durch welches man nic nur eine überraschend einfache und vollständige Trennung de Ytterit- von Ceriterden erzielt, sondern durch welches man da *Ytterbium* vom *Erbium*, das *Cer* von allen andern, sehr einfac das *Lanthan* von *Didym* u. s. f. scheiden kann. Dasselbe läf sich wie folgt charakterisiren. Durch Zusatz der fein vertheilte Oxyde zur Lösung gewisser Verbindungen der seltenen Erde werden diese durch die ganze Masse hin in gleichmäfsiger un den Umständen entsprechender Intensität basisch gemacht, we durch bestimmte, von der Mutterlauge leicht zu trennende Kö per resultiren. Trotz der Einheitlichkeit des ganzen Verfahren ist dasselbe doch verschiedenen Modificationen zu unterwerfe welche sich nach der Natur des die Hauptmenge in dem z trennenden Oxydgemisch bildenden Körpers richten. So führ man zur Trennung der Ytteriterden von den Ceriterden di

(1) Monatsh. Chem. 5, 508; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 90, 337.

Reaction nur soweit, dafs die basischen und nicht die überbasischen Salze (Nitrate) entstehen, weil erstere sich unter allen Verhältnissen leichter und reichlicher bilden, sich vom Cer befreien lassen u. s. w., und weil diese Verbindungsstufe unter gleichen Umständen bei Didym und Lanthan für sich gar nicht erhalten werden kann, während die betreffenden überbasischen Salze leicht erzeugt werden können, wodurch die Trennung eben ausgeschlossen wäre. Der rohe Cerit wird geglüht, mit Wasser abgeschreckt, dann soweit zerstofsen, dafs die gröfsten Körner die Gröfse eines Hanfkorns haben und mit roher Salzsäure in einer Porcellanschale auf dem Wasserbad behandelt; man dampft bis fast zur Trockene ein, zieht sodann mit angesäuertem heifsem Wasser die gebildeten Chloride aus und behandelt die noch feuchte Masse noch einige Male mit Salzsäure in gleicher Weise. Die Lösung wird, durch Absitzenlassen und Filtriren von Kieselsäure befreit, nochmals eingeengt und mit Oxalsäure bei etwa 50° gefällt, der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen und hierauf in einer blanken Eisenschale geglüht. 1 kg der so erhaltenen Erden werden nun mit 1 kg conc. Salpetersäure und ebensoviel Wasser 10 Stunden lang erwärmt. Man läfst über Nacht absitzen und giefst dann die amethystfarbene Lösung ab. Sollten sich im Niederschlag noch unveränderte Oxydtheilchen vorfinden, so setzt man aufs Neue noch 100 g Salpetersäure und Wasser hinzu und digerirt wieder unter Ersatz des verdunstenden Wassers. Der erhaltene Niederschlag wird mit soviel Wasser versetzt, als dem Volumen der abgegossenen Didym- und Lanthanlösung entspricht, wieder absitzen gelassen und die geklärte violettrosa farbene Lösung abgegossen. Alle diese Lösungen enthalten nur Spuren von Cer. Den Cerniederschlag löst man nun unter Umrühren im Wasser auf, filtrirt ab, und fällt die erhaltene Lösung mit mäfsig verdünnter Salpetersäure, läfst absitzen und giefst die das Cer enthaltende und die Lösung der in der Mutterlauge noch vorhandenen übrigen Erden ab, löst abermals in Wasser, fällt sodann aufs Neue mit Ammoniumnitrat oder Salpetersäure und wäscht entweder mit angesäuertem Wasser aus, oder löst in concentrirter Salpeter-

säure, verdünnt später, wobei keine reichliche Trübung au
treten darf, filtrirt, versetzt die rothe Lösung mit Salpete
säure nebst Ammoniumnitrat und dampft ein, bis sich kleine Kr
stalle ausscheiden. Beim Erkalten krystallisirt dann die Doppe
*verbindung* des *Cernitrats* mit *Ammoniumnitrat* in schönen pu
purrothen Krystallen heraus, welche aus Wasser unter Zus
von Salpetersäure umkrystallisirt werden können. Die Ce
haltigen Mutterlaugen, höchstens den sechsten Theil der in A
beit genommenen Erden enthaltend, werden in gleicher Weise b
handelt, wodurch indeſs jetzt die Oxalate viel feiner entstehe
die Reaction daher auch viel schneller und vollständiger verläu
Die Grundlage dieses Trennungsverfahrens ist einfach. Dur
die Einwirkung der Salpetersäure bilden sich die Nitrate all
Erden, durch die weitere Einwirkung der Oxyde auf die Nitra
lösung geht Cer, dasjenige Element, das am leichtesten selb
in saurer Lösung noch basisch wird, in den Niederschlag. D
Mutterlauge ist frei davon, weil diese Verbindung in der L
sung der Nitrate des Didyms und Lanthans eben nicht lösli
ist. Sind nur geringe Mengen von Ytteriterden vorhanden,
sind die basischen Nitrate derselben in der nicht zu conce
trirten Lösung von Didym- und Lanthannitrat verhältniſsmäſs
leicht löslich; wären dieselben in gröſserer Menge zugegen,
würden die basischen beim Verdünnen mit Wasser überbasis
geworden und beim späteren Fällen mit Salpetersäure in Lösun
gegangen sein. Er hebt hervor, daſs sich das in Arbeit g
nommene Oxydgemenge nicht eigentlich wie ein Gemenge ve
hält. Das Ceroxyd hat andere Eigenschaften als sonst, un
das gleiche gilt für die übrigen Erden, so daſs eine gewis
Verbindungsfähigkeit der Erden untereinander angenomme
werden muſs. Was die Verarbeitung der didym- und lantha
haltigen Lösung anlangt, so hat man sich zuvor von der A
wesenheit des Cers zu versichern. Zu diesem Zweck damp
man einen kleinen Theil der Nitratlösung in einer Platinscha
ein, erhitzt sorgfältig bis die Dämpfe von Stickoxyd sichtb
werden, läſst erkalten, löst in Wasser und kocht. Entsteht au
nach anhaltendem Kochen keine Trübung, so war das Cer vo

ständig entfernt. Sollten sich erhebliche Mengen von Cer vorfinden, so muſs das ganze Verfahren nochmals wiederholt werden. Man fällt einen Theil der Nitratlösung mit Oxalsäure, glüht und setzt von dem so erhaltenen und mit Wasser angerührten Oxyde dem andern Theil der Nitratlösung soviel zu, bis alles Cer ausgefällt ist. Die Trennung des *Didyms* und *Lanthans* ist fast noch einfacher. Man fällt eine heiſse verdünnte Oxalsäurelösung mit der Lösung der beiden Nitrate, die man auch am Anfang sehr verdünnt anwenden muſs, um kein zu dichtes Oxalat zu erhalten, wäscht den Niederschlag aus, trocknet und glüht in der Platinschale. Man löst dann die Hälfte der so erhaltenen rothbraunen Oxyde in mäſsig verdünnter Salpetersäure auf und läſst die noch schwach saure Lösung erkalten, verreibt hierauf mit derselben portionenweise die andere Hälfte der Oxyde in der Reibschale und rührt gut um, wobei die anfänglich tiefbraune Mischung unter Erwärmung schmutzig blaſsröthlich wird. Man läſst erkalten, zieht mit kaltem Wasser aus und wiederholt bei dem fast das ganze Didym enthaltenden Rückstand, wie bei der lanthanhaltigen Lösung, das angegebene Verfahren, nur daſs man den Zusatz der Oxyde auf die Hälfte vermindert. Man erhält auf diese Weise gut die Hälfte von dem im ursprünglichen Gemenge enthalten gewesenen Didym und Lanthan fast rein und getrennt von einander. Das Verfahren gründet sich darauf, daſs das Didymnitrat leichter überbasisches Salz liefert als das Lanthannitrat; da aber diese Verschiedenheit nicht sehr groſs ist, so muſs man dahin streben, daſs die Umwandlung unter solchen Umständen eingeleitet wird, daſs sie eben beginnen kann und langsam verläuft. Darin liegt der Vorzug des neuen Verfahrens gegenüber den älteren.

A. Cossa (1) hatte früher (2) gefunden, daſs das *wolframs. Didym* isomorph mit dem Scheelit (Calciumwolframat) sei und daſs sich auch der Kalk des letzteren zum Theil durch Didym ersetzen lasse. Diese Thatsache führte zu der Ansicht, das Di-

(1) Compt. rend. 98, 990; J. pr. Chem. [2] 29, 383. — (2) JB. f. 1880, 298.

dym sei wie das Calcium ein zweiwerthiges Element, währen
das jetzt allgemein angenommene, auf die spec. Wärme ge
gründete Atomgewicht des Didyms für das Didymoxyd di
Formel eines Sesquioxyds $Di_2O_3$ ergiebt. Er hat daher ve
sucht, noch andere Salze des Didyms zu erhalten, welche mi
entsprechenden Kalk- oder Bleisalzen isomorph sind. *Molybdän
saures Didym* wird durch Fällen einer Lösung von salpeter
Didym mit neutralem molybdäns. Natron als amorpher Nieder
schlag erhalten. Durch Schmelzen desselben bei sehr hohe
Temperatur wurde eine Krystallmasse erhalten, welche mi
einzelnen deutlichen Kryställchen durchsetzt war, welche vo
Ch. Friedel gemessen sich als durchaus isomorph mit den
natürlich vorkommenden *Bleimolybdat* erwiesen. Es gelan
Ihm auch, durch Schmelzen eines Gemenges von Didym- un
Bleimolybdat Krystalle zu erhalten, in welchen gleichzeiti
Didym und Blei enthalten waren. Der Isomorphismus des Didym
und Bleimolybdats bestätigt somit Seine früheren, über die Zu
sammensetzung des Didymoxyds ausgesprochenen Ansichten.

A. Högbom (1) hat durch Auflösen von Wolframsäure un
den Oxyden der seltenen Erdmetalle in geschmolzenem Natrium
wolframat oder Chlornatrium oder in einer Mischung der beide
letzteren Salze eine Reihe *Doppelsalze der Wolframsäure mi
Natrium und den seltenen Erdmetallen* dargestellt. Die in reinen
Natriumwolframat gebildeten Krystalle enthalten mehr Natrium
als die im Chlornatrium gebildeten. Man erhitzt zuerst da
Gemenge auf eine lebhafte Rothgluth bis zur Bildung eine
klaren Masse und hält dann einige Zeit auf Dunkelrothgluth
worauf die Ausscheidung der mikroskopischen Kryställchen be
ginnt, die man mit Hülfe von Wasser zu isoliren vermag. All
diese Salze sind unlöslich in Wasser und werden von verdünnte
Säuren erst nach einiger Zeit angegriffen. Concentrirte Salz
säure zersetzt sie vollständig. Trotz den vielfachen Unter
schieden, die in ihrer Zusammensetzung vorkommen, zeigen si
grofse Aehnlichkeit der Krystallform. Es sind quadratische

(1) Bull. soc. chim. [2] 42, 2.

Octaëder, combinirt mit dem Prisma und der Endfläche. — *Natriumdidymwolframate.* Es existiren zwei Salze: $Na_8Di(WoO_4)_8$ erhält man mittelst Natriumwolframat als violettrothes Krystallpulver. $NaDi(WoO_4)_2$ entsteht bei Anwendung eines Gemenges von Natriumwolframat und Chlornatrium und gleicht dem vorhergehenden. *Natriumlanthanwolframate*: $Na_8La_2(WoO_4)_7$, mittelst Natriumwolframat erhalten, bildet wie das mittelst Chlornatrium und Natriumwolframat dargestellte Doppelsalz $Na_4La_4(WoO_4)_9$ quadratische Octaëder. — *Natriumyttriumwolframat* $Na_8Y_2(WoO_4)_7$ und *Natriumcerwolframat* $Na_8Ce_2(WoO_4)_7$ gleichen dem entsprechend zusammengesetzten Lanthandoppelsalz vollständig. *Natriumsamariumwolframat* $Na_6Sm_4(WoO_4)_9$. Das Samariumoxyd löst sich schwierig bei Gegenwart von Wolframsäure in Chlornatrium, es bildet ein braun gefärbtes Salz aus quadratischen Kryställchen bestehend. *Natriumerbiumwolframat* $Na_6Er_4(WoO_4)_9$ ist ein rosenfarbiges krystallinisches Pulver. *Natriumthoriumwolframat* $Na_4Th(WoO_4)_4$ bildet gut ausgebildete quadratische Krystalle. — Zu dieser Abhandlung machte Clève einen Zusatz, in welchem noch einige andere bemerkenswerthe Fälle von *Isomorphismus* bei ungleicher Zusammensetzung hervorgehoben werden.

L. Forquignon (1) hat das *Gufseisen* durch Erhitzen im Vacuum auf 900 bis 1000° unter Abscheidung von Graphit in *Schmiedeeisen* übergeführt. Diese Reaction ist insofern bemerkenswerth: erstens, als die Menge des in Freiheit gesetzten Kohlenstoffs bei der Zunahme der Temperatur ein Maximum erreichen mufs, da beim Schmelzen das ursprüngliche Gufseisen wieder zurückgebildet wird; zweitens, weil man hier dem sehr seltenen Fall begegnet, dafs ein fester Körper in zwei gleichfalls feste Körper ohne eine nachweisbare Dampfspannung sich zersetzt.

A. C. Oudemans jr. (2) beschrieb ein krystallisirtes *Ferrisulfat*, welches sich beim mehrjährigen Aufbewahren des

(1) Compt. rend. 99, 237. — (2) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 3, 331.

gewöhnlichen amorphen wasserfreien Sulfats in schlecht verschlossenen Flaschen gebildet hatte. Das krystallinisch gewordene Präparat war leicht violett gefärbt, löste sich sehr langsam in Wasser und bestand aus einer Verbindung des neutralen Sulfats mit 10 Mol. Wasser ($Fe_2(SO_4)_3 . 10 H_2O$.).

Scheurer-Kestner (1) hat Untersuchungen über die *Einwirkung des Eisenoxyds auf einige Sulfate* bei hoher Temperatur angestellt. Erhitzt man bis zur Weifsgluth ein Gemenge von 2 Thln. *Calciumsulfat* und 1 Thl. Eisenoxyd, so wird aller Schwefel ausgetrieben. Es hinterbleibt in dem Tiegel eine geschmolzene Masse, löslich in schwachen Säuren, sogar in Essigsäure, welche nach und nach allen Kalk hinwegnimmt und Eisenoxyd hinterläfst. Die Gase, welche sich während des Erhitzens entwickeln, bestehen zuerst aus Schwefelsäureanhydrid, hernach aus schwefliger Säure und Sauerstoff, welche jedenfalls als Zersetzungsproducte des ersteren betrachtet werden müssen. Wahrscheinlich geräth die Mischung zuerst ins Schmelzen, dadurch wird die doppelte Zersetzung in Ferrisulfat und Calciumoxyd herbeigeführt und durch die Zersetzung des ersteren wird das Schwefeltrioxyd entwickelt. Dieselbe Zersetzung läfst sich auch bei anderen Sulfaten beobachten. *Bleisulfat* wird, wie es scheint schon bei weniger hohen Temperaturen, vollständig durch Eisenoxyd zersetzt. Im Tiegel hinterbleibt ein Gemenge von Bleioxyd und Eisenoxyd und es entwickelt sich zuerst Schwefeltrioxyd, hernach schweflige Säure und Sauerstoff. *Magnesiumsulfat* verhält sich wie der Gyps. Der Zusatz eines Flufsmittels, wie Chlorcalcium oder Flussspath, erleichtert die Reaction bedeutend und verringert die Zersetzung des gebildeten Schwefelsäureanhydrids.

A. Potilitzin (2) hat eine Untersuchung über die *Hydrate des Kobaltchlorürs* und über die Ursache der Farbenverschiedenheit dieser Salze angestellt (3). Die Krystalle des sechsfach gewässerten Kobaltchlorürs $CoCl_2 . 6 H_2O$ verlieren

(1) Compt. rend. **99**, 876. — (2) Ber. 1884, 276. — (3) Vgl. Bersch JB. f. 1867, 291.

keine bemerkbare Menge Wasser beim Liegen an offener Luft, sie trüben sich erst bei 30 bis 35° und verwittern bei 45 bis 52° ziemlich schnell. Nach vierstündigem Erwärmen auf diese Temperatur geht das Salz vollständig in das zweifach gewässerte Hydrat $CoCl_2 . 2 H_2O$ von rosenrother Farbe, mit einem Stich ins Violette über. In trockener Luft, d. h. über Schwefelsäure, findet der Uebergang des wasserreicheren in das wasserärmere Hydrat schon bei gewöhnlicher Temperatur, nur viel langsamer statt. Beim Liegen an offener Luft zieht das Hydrat $CoCl_2 . 2 H_2O$ wieder Wasser an und geht in das sechsfach gewässerte Hydrat über. Bei längerem Erhitzen auf 100° erscheinen auf dem rosenrothen Hydrat dunkelviolette Flecken, die sich allmählich vermehren, bis nach 4½ Stunden die ganze Masse dunkelviolett geworden ist. Es ist jetzt das Hydrat $CoCl_2 . H_2O$ entstanden, das an der Luft rasch Feuchtigkeit anzieht und rosenroth wird. Wird eine Lösung von $CoCl_2 . 6 H_2O$ oder eines anderen Hydrats in absolutem Alkohol langsam im Luftbad auf 90 bis 95° bis zum vollständigen verjagen des Alkohols erwärmt, so scheidet sich dieses einfach gewässerte Hydrat in hübschen violetten seideglänzenden nadelförmigen Krystallen ab, die häufig sternförmig gruppirt sind und unter dem Mikroskop eine faserige Structur zeigen. In dünnen Schichten sind die Krystalle fast farblos, in dickeren violett von verschiedenen Nüancen und in noch dickeren fast blau. Die Abscheidung des letzten Mol. Krystallwasser erfolgt zwischen 110 und 120° und man erhält das blaue wasserfreie Salz, doch wird bei dieser Temperatur ein kleiner Theil des Chlors durch Sauerstoff ersetzt, so daſs nach längerem Trocknen bei 120° beim Wiederauflösen ein merklicher Rückstand eines unlöslichen braunen Oxyduloxyds hinterbleibt. An der Luft zieht das wasserfreie Chlorür begierig Wasser an und wird rosenroth. — Diese Beobachtungen stehen in vielfachem Widerspruch mit früheren von Bersch (1), namentlich was die Existenz eines

(1) JB. f. 1867, 291.

Hydrats $CoCl_2 . 4H_2O$ und die zweier verschiedener Modificationen des Hydrats $CoCl_2 . 2H_2O$ anbelangt.

G. Scurati-Manzoni (1) hat in Fortsetzung Seine früheren Versuche (2) nun auch *schwefligs. Zinkoxyd* und *-Chromoxyd* auf *Manganoxydhydrat* einwirken lassen und in beide Fällen eine Reduction zu Mangansulfat unter Abscheidung vo Zinkoxyd- resp. Chromoxydhydrat constatirt. Diese Umwandlung findet allerdings im Gegensatz zu der durch Aluminiumsulfit schon bei gewöhnlicher Temperatur stattfindenden ers beim Kochen, aber dann auch vollständig statt. Zur Bereitun des Aluminium- und Chromsulfits empfiehlt Er (3), eine Mischun von Aluminiumsulfat resp. Chromalaun und krystallisirtem Natriumsulfit in molekularen Mengen mit möglichst wenig Wasse im Wasserbade zu behandeln; das Natriumsulfat krystallisir heraus, während das Sulfit in der Mutterlauge bleibt.

G. Rousseau und B. Bruneau (4) stellen *Baryumpermanganat* dadurch dar, dafs Sie *Kaliumpermanganat*lösung durc überschüssige *Kieselflufssäure* (auf 100 Thl. $KMnO_4$ 300 b 400 g conc. Kieselflufssäure) zersetzen, nach dem Absetzen di Flüssigkeit decantiren und mit Barythydrat neutralisiren. Nac Entfernung des Kieselfluorbaryums wird das Filtrat abgedampf bis eine herausgenommene Probe krystallinisch erstarrt. Un es ganz rein und frei von Manganhyperoxyd und Baryummanganat zu erhalten, dampft man besser zur Trockene ein löst den Rückstand in wenig heifsem Wasser, filtrirt und läß krystallisiren. Das *Baryumpermanganat*, welches zuerst vo Mitscherlich mittelst Silberpermanganat und Chlorbaryum erhalten wurde, bildet schöne, fast schwarze rhombische Octaeder mit violettem Reflex. Durch Zersetzung desselben m Schwefelsäure erhält man reine Uebermangansäure, mittels welcher sich wahrscheinlich auch die übrigen Permanganat erhalten lassen.

(1) Gazz. chim. ital. 14, 359. — (2) JB. f. 1883, 372. — (3) Gazz. chim. ital. 14, 360. — (4) Compt. rend. 98, 229; Bull. soc. chim. [ 41, 246.

C. Hensgen (1) hat zwei Doppelsalze der *Chromsäure mit Manganoxydul und Kali* bezw. *Ammoniak* dargestellt, welche die Zusammensetzung $K_2CrO_4 . 2(MnCrO_4) . 4H_2O$ und $(NH_4)_2CrO_4 . 2(MnCrO_4) . 4H_2O$ besitzen. Nähere Angaben fehlen.

H. Moissan (2) reinigt die *käufliche Chromsäure* von der stets ihr anhaftenden Schwefelsäure durch vorsichtiges Schmelzen in einer Platinschale. Da die geschmolzene Chromsäure schwerer ist als die Schwefelsäure, so schwimmt letztere auf derselben, benetzt das Platin und zieht sich an dem Rande der Schale in die Höhe. Der gröfste Theil der Schwefelsäure verflüchtigt sich überdiefs. Man giefst dann das Ganze auf eine Porzellanplatte; die Schwefelsäure als die flüssigere fliefst zuerst aus, dann kommt die Chromsäure. Indem man den Ort der Schale während des Ausgiefsens wechselt, kann man die Chromsäure, welche rasch erstarrt, fast vollständig frei von Schwefelsäure erhalten. *Chromsäurehydrat* $CrO_4H_2$. Ueberschüssiges Anhydrid löst sich in wenig Wasser unter schwacher Erwärmung; man erhitzt einige Augenblicke auf 100°, decantirt und läfst die Flüssigkeit auf 0° erkalten, worauf sich bald an den Wänden des Gefäfses kleine rothe Krystalle absetzen, welche von der Mutterlauge getrennt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, beim Erhitzen in einer geschlossenen Röhre Wasser abgeben und in das Anhydrid übergehen. An der Luft ziehen sie Feuchtigkeit an und zerfliefsen rasch. Läfst man Salzsäuregas auf *Chromsäureanhydrid* einwirken, so bildet sich schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen, unter lebhafter Absorption des ersteren *Chromoxychlorid*, welches zum Theil überdestillirt, zum Theil aber auch mit dem bei der Reaction auftretenden Wasser sich zu der schon von Dumas beobachteten, nicht näher untersuchten öligen Substanz verbindet. Bromwasserstoff und Jodwasserstoff geben unter denselben Bedingungen keine Chromverbindungen. Freies Chlor greift Chromsäure nicht an; nur wenn es mit Wasser oder Chlorwasserstoff verunreinigt ist, bil-

(1) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **3**, 438 (Ausz.). — (2) Compt. rend. **98**, 1581.

det sich Chromoxychlorid. Auch die Chromate der Alkalimetal des Baryums, Blei's und Silbers geben mit Salzsäuregas gleic falls eine Entwicklung von Chromoxychlorid.

Nach H. Baubigny (1) erhält man reines *Chromoxydsulf* am besten nach folgender Methode. Durch mehrere Krystall sationen gereinigtes Kaliumdichromat wird in Wasser gelö und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das chromsaure Chro oxyd $CrO_2$, welches sich zuerst abscheidet, geht nach und na in mit Schwefel vermengtes Chromoxydhydrat über, währe Kaliumsulfat, -thiosulfat und Kaliumsulfhydrat in Lösung bleibe Die Ausfällung des Chroms ist, wenn in der Wärme oper wird, eine vollständige, das ausgeschiedene und ausgewasche Hydrat selbst frei von jeder Spur einer Kaliumverbindung. M löst dasselbe in möglichst wenig Salpetersäure, fügt zu d abgekühlten Lösung einen kleinen Ueberschufs von verdünnt Schwefelsäure und fällt das Chromoxydsulfat durch Alkoh Durch wiederholtes Lösen in verdünnter Schwefelsäure, zulet in Wasser, und Wiederfällen mit Alkohol erhält man ein vo kommen reines Chromoxydsulfat $Cr_2(SO_4)_3$. Eine andere M thode zur Darstellung dieses Salzes besteht in der Behandlu des *Chromoxychlorids* mit Wasser und Reduction der erhalten Lösung mit Alkohol unter Vermeidung jeglicher Erwärmun um die violette Modification des Salzes zu erhalten. Zu de erhaltenen Product setzt man kalte verdünnte Schwefelsäu und fällt mit Alkohol wie oben angegeben.

Nach L. Godefroy(2) gewinnt man *krystallisirte Dopp verbindungen des Chromchlorids mit anderen Chloriden,* wenn e genügender Ueberschufs von concentrirter Salzsäure zugegen i Erhöhung der Temperatur begünstigt, Gegenwart von Wass verhindert die Bildung. Um das *Kaliumchromchlorid* $Cr_2Cl$ $4KCl.2H_2O$ zu erhalten, trägt man am besten in 700 g Alk hol 300 g fein gepulvertes Kaliumdichromat ein und leitet ein Strom von Chlorgas hindurch. Nach 6 bis 8 Stunden erha

(1) Compt. rend. 98, 100. — (2) Compt. rend. 99, 141; Bull. s chim. [2] 42, 194.

man 320 g eines violettrothen Niederschlags. Die auf diese Weise dargestellten Doppelchloride erscheinen unter der Form verschiedenartig gefärbter krystallinischer Pulver. Die Farbe wird im Allgemeinen um so dunkler, je höher erhitzt wurde. Durch Erhitzen mit 40 procentiger Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 130 bis 140° und langsames Erkaltenlassen gelingt es, sie krystallisirt zu erhalten. Wirft man sie auf Wasser, so lösen sie sich zuerst mit ihrer charakteristischen Farbe, zersetzen sich aber dann in das fremde Metallchlorid, Chromoxychlorid und freie Salzsäure und färben sich grün. Die Zersetzung hört auf, sobald die Flüssigkeit 32,5 Proc. freie Salzsäure enthält. Unter denselben Bedingungen lassen sich auch Doppelbromide und -jodide des Chroms darstellen.

S. M. Jörgensen (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die Chromammoniakverbindungen fortgesetzt. Er berichtet jetzt über die *Luteochromsalze*. Wie Er schon früher mitgetheilt hat, wird eine salmiakhaltige Lösung von Chromchlorürammoniak bei Abschlufs der Luft unter Wasserzersetzung, erheblicher Wärmeentwicklung und reichlicher Wasserstoffentwicklung oxydirt, wobei hauptsächlich Roseochlorid entsteht. Diese Wasserstoffentwicklung ist gewöhnlich im Verlauf von $^3/_4$ oder 1 Stunde beendigt. Wird jedoch das Gemisch abgekühlt, so geht der Procefs viel langsamer, erst in 18 bis 24 Stunden zu Ende und unter diesen Verhältnissen wird hauptsächlich Luteochromchlorid gebildet. Man kann auch hier annehmen, dafs sich zuerst basisches Luteochlorid bilde, welches dann sofort den Salmiak zersetzt. Zur Darstellung von Luteochromsalzen werden 80 g gepulvertes Kaliumdichromat in einem Becherglas von $2^1/_2$ Liter Inhalt mit 100 ccm Weingeist und dann mit 250 ccm höchst concentrirter Salzsäure übergossen und, nachdem die Reduction stattgefunden hat, die weitere Reduction zu Chromchlorür mittelst Zink im Christensen's (3) Apparat vorgenommen, sowie die reducirte blaue Flüssigkeit durch den Wasserstoffdruck

(1) J. pr. Chem. [2] 30, 1 bis 32. — (2) JB. f. 1879, 257; f. 1882, 307. — (3) JB. f. 1881, 234.

in ein Gemisch von 700 g Salmiak und 750 ccm Ammonial
flüssigkeit von 0,91 spec. Gewicht, welches in einer fast dam
gefüllten Flasche enthalten ist und stets in schwankender Bew
gung erhalten wird, übergetrieben. Die Flasche wird sogleich m
einem Stopfen, der mit einer unter Wasser mündenden Gasleitung
röhre versehen ist, verschlossen und in ein geräumiges Wassergefä
gestellt. Nachdem die Wasserstoffentwicklung aufgehört ha
sieht man deutlich auf dem ungelösten Salmiak eine reichlich
Menge von Luteochlorid in gelben Krystallen abgeschieden; d
rothe Flüssigkeit wird abgegossen und mit dem gleichen Vol
men starken Weingeists versetzt, wodurch sich nochmals ei
reichliche Menge von *Luteochlorid* ausscheidet, das sich in ei
paar Stunden gut absetzt. Die überstehende Flüssigkeit wi
decantirt, das Luteochlorid auf einem Filter mit Weingeist g
waschen und vollständig an der Luft getrocknet, dann in la
warmem Wasser gelöst und die Lösung in gut gekühlte roh
Salpetersäure von 1,39 spec. Gewicht einfiltrirt, wobei sich da
*Luteonitrat* in langen gelben Nadeln abscheidet. Der Niede
schlag wird ein paar Mal mit roher Salpetersäure decantirt, dan
mit einem Gemenge von 1 Vol. reiner Salpetersäure und 2 Vo
Wasser chlorfrei, mit Weingeist säurefrei gewaschen und an de
Luft getrocknet. Der luteochloridhaltige Salmiak wird wiederho
mit je 150 ccm Wasser von gewöhnlicher Temperatur behandel
wobei sich allmählich alles Luteosalz löst, während reiner Sa
miak zurückbleibt. Sobald die rothe Mutterlauge entfernt is
sieht man die gelben Luteochloridkrystalle auf dem Salmia
geschichtet liegen. Hat man das oxydirte Gemisch längere Ze
(1 Woche oder mehr) stehen lassen, so bleibt nach dem Auflöse
des Luteochlorids ein Gemisch von Salmiak mit sehr schö
carmoisinrothen Krystallen eines neuen Chlorids zurück. Da
selbe wird zuerst mit kleinen Antheilen Wasser, schliefslich m
halbverdünnter Salzsäure vom Salmiak getrennt. Die erste
Auszüge des Luteochlorids sind tief roth, dann werden sie w
Portwein und schliefslich gelb gefärbt. Die annähernd ei
farbigen Auszüge werden in Antheilen von 300 ccm gesamme
und unter guter Abkühlung mit dem gleichen Vol. roher Sa

petersäure von 1,39 spec. Gewicht versetzt. Die Ausbeute beträgt etwa 50 g Luteonitrat (40 g aus dem luteochromchloridhaltigen Salmiak, 10 g aus der abgegossenen rothen Flüssigkeit). In ganz reinem Zustand scheidet es sich beim Einfiltriren der kalten wässerigen Lösung in verdünnte Salpetersäure (1 Vol. Säure von 1,4 spec. Gewicht und 2 Vol. Wasser) als glänzend krystallinischer gelber Niederschlag ab, der mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet sich im Dunkeln jahrelang hält. Am Licht röthet er sich allmählich unter Ammoniakverlust. Auch nach Blomstrand's Methode (1) lassen sich *Luteochromsalze* erhalten, die Ausbeute ist jedoch gering. Die aus 25 g Kaliumdichromat dargestellte Chromchlorürlösung wird in eine Lösung von 40 g Ammoniumsulfat und 400 g starker Ammoniakflüssigkeit übergedrückt und sofort mit 15 bis 20 g gepulvertem Jod oxydirt. Beim Schütteln und Abkühlen scheidet sich hierbei Luteochromjodidsulfat in unreinem Zustande als bräunlichgelbes Pulver ab, das mit Ammoniak gewaschen und in kalter verdünnter Salpetersäure gelöst werden kann. Die filtrirte Lösung wird stark alkalisch gemacht und mit pyrophosphors. Natron gefällt und wird das ausgeschiedene Doppelsalz mit Wasser gewaschen sowie mit überschüssiger Salpetersäure behandelt, die es in Nitrat umwandelt, welches auf die angegebene Weise gereinigt wird. Auch aus der salzsauren Mutterlauge des Chlorpurpureochromchlorids läfst sich etwas Luteochromquecksilberchlorid gewinnen, das auf Luteochlorid verarbeitet werden kann. Bequemer ist es jedoch, die mit Luteochloridkrystallen durchsetzte Salmiakkruste, welche sich aus der heifs abgegossenen Mutterlauge vom Chlorpurpureochlorid nach dem vollständigen Erkalten absetzt, mit kleinen Antheilen kalten Wassers zu behandeln und so das Luteochlorid zu lösen, welches durch concentrirte Salpetersäure als Nitrat abgeschieden werden kann. *Luteochromnitrat* $(Cr_2, 12NH_3)(NO_3)_6$ bildet orangegelbe glänzende quadratische Tafeln, oder lange schmale, schief abgeschnittene oder durch ein Doma begrenzte Prismen, häufig zu 4- oder 6 strahligen Aggregaten unter Winkeln von 60° und 120° zusammengewachsen; aus siedendem salpetersäurehaltigem Was-

(1) Luteokobaltiak, JB. f. 1871, 311.

ser umkrystallisirt kleine Combinationen von quadratischen Pyramiden mit der basischen Endfläche. Neben Schwefelsäure verliert es nur Spuren von Wasser, auf 100° erhitzt, beginnt es sich langsam zu zersetzen und wird allmählich grün; bei der Glühhitze zersetzt es sich unter blendender Feuererscheinung und Zurücklassung eines porösen *Chromoxyds*. Es löst sich in 3[illegible] bis 40 Thln. kalten Wassers mit orangegelber Farbe, in kalter Salpetersäure sowie Weingeist ist es ganz unlöslich. Kurzes Kochen mit Wasser scheint es nicht zu zersetzen, längeres zersetzt es unter Abscheidung von Chromoxydhydrat, einige Tropfen Salpetersäure beugen dieser Zersetzung vor. In heifser verdünnter Salpetersäure löst es sich fast unzersetzt, bei längerem Kochen mit concentrirter Salpetersäure jedoch zu blauem Chromnitrat und Ammoniumnitrat. Es verträgt Kochen mit Ammoniak; erst bei längerem Kochen scheidet sich etwas Chromoxydhydrat ab. Durch Kochen mit Natronhydrat wird es wie die übrigen Chromammoniakverbindungen, jedoch auffallend langsam zersetzt. Die kalt gesättigte frisch bereitete Lösung wird durch verdünnte Salpetersäure unverändert, durch Salzsäure erst auf Zusatz eines gleichen Volumens Weingeist von 95° gefällt. Concentrirte Bromwasserstoffsäure fällt sogleich und vollständig Luteobromid, concentrirte Jodwasserstoffsäure ebenso Luteojodid. Viertelnormale Jodkaliumlösung fällt nicht, beim Schütteln mit festem Jodkalium scheidet sich aber alles Chrom als Luteojodid ab. Verdünnte Schwefelsäure giebt sehr bald einen schönen glänzenden Niederschlag von Luteonitratsulfat. Kieselflufssäure fällt sogleich weifslichgelbes Nitratsiliciumfluorid. Wasserstoffplatinchlorid fällt in concentrirter Lösung krystallisirtes Nitratplatinchlorid, mit verdünnter Schwefelsäure gemischt auch aus verdünnter Lösung Sulfatplatinchlorid. Wasserstoffgoldchlorid fällt prächtig seideglänzende Nadeln, welche offenbar Salpetersäure enthalten. Quecksilberchlorid erst beim Stehen und Schütteln ganz unvollständig, reichlicher auf Zusatz von verdünnter Salzsäure oder bei Anwendung von Natriumquecksilberchlorid. Ammoniumoxalat fällt erst beim Stehenlassen oder auf Zusatz von Ammoniak chromgelbes krystallinisches Oxalat, Natriumphosphat

gleichfalls erst auf Zusatz von Ammoniak hellgelbe glänzende Nadeln des normalen Orthophosphats, Natriumpyrophosphat sofort auch aus verdünnten Lösungen blafsgelbes, schön seideglänzendes Natriumluteochrompyrophosphat. Natriumdithionat giebt einen reichlichen voluminösen weifsgelben, im Ueberschufs des Fällungsmittels löslichen Niederschlag. Kaliumchromat und -dichromat fällen sofort gelbes, aus mikroskopischen Octaëdern bestehendes Chromat resp. orangefarbenes, aus mikroskopischen undeutlichen Blättern bestehendes Dichromat. Jod in Jodkalium fällt graugrüne cantharidenglänzende Nadeln. Ferrocyankalium giebt einen blafsgelben voluminösen Niederschlag, aus mikroskopischen, schlecht ausgebildeten Nadeln bestehend. Versetzt man aber umgekehrt Ferrocyankaliumlösung mit Luteochromnitrat, so löst sich der anfangs gebildete Niederschlag wieder auf, scheidet sich aber bald wieder gelb und feinkörnig aus, unter dem Mikroskop als kleine sechsseitige und rhombische Tafeln erscheinend. Ferricyankalium fällt auch aus verdünnten Lösungen einen mattglänzenden, schwach bräunlichgelben Niederschlag. Gelbes Schwefelammonium fällt nicht. — *Luteochromnitratsulfat* $(Cr_2, 12\,NH_3)(NO_3)_2(SO_4)_2$ entsteht beim Fällen der Luteonitratlösung mit 2 Mol. verdünnter Schwefelsäure oder Ammoniumsulfatlösung in Form glänzend gelber, mikroskopischer, scharf ausgebildeter Quadratoctaëder; es färbt sich beim Erhitzen auf 100° dunkler, beim Erkalten wieder hell. *Luteochromnitratplatinchlorid* $(Cr_2, 12\,NH_3)(NO_3)_2(PtCl_6)_2 . 2\,H_2O$ erscheint unter dem Mikroskop in eigenthümlichen Aggregaten, häufig zu vier verwachsen und an die Platinsalze der Chlorpurpureochloride erinnernd. Ueber Schwefelsäure verliert es sehr langsam 1 Mol. Wasser, mehr auch nicht bei 95°. Wenig über 100° beginnt Zersetzung unter grünlicher Färbung. In heifser verdünnter Schwefelsäure löst es sich, beim Erkalten krystallisirt Luteochromsulfatplatinchlorid aus. *Luteochromchlorid* $(Cr_2, 12\,NH_3)Cl_6 . 2\,H_2O$ ist schwierig durch Fällen mit Salzsäure und Alkohol rein zu erhalten und wird daher besser aus dem Quecksilberchloriddoppelsalz dargestellt, indem man das mit Wasser fein zerriebene Salz mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach dem Abfiltriren vom Schwefel-

quecksilber läßt man den Schwefelwasserstoff freiwillig verdunsten wobei es sich allmählich in großen gelben, schön ausgebildeten Krystallen abscheidet, die sehr leicht schon an der Luft, noch leichter über Schwefelsäure verwittern. Es löst sich sehr leicht in Wasser; unter concentrirter Salzsäure verwandelt es sich langsam aber vollständig in Chlorpurpureochlorid. Rascher geschieht dieß beim Erwärmen mit halbverdünnter Salzsäure. Gegen Reagentien verhält es sich meistens wie das Nitrat, nur gegen Platinchlorid, Quecksilberchlorid, welches sofort fast farblosen Niederschlag des Doppelsalzes mit 6 $HgCl_2$ abscheidet; gegen Wasserstoffgoldchlorid, welches sechsseitige Tafeln ausfällt; gegen Siliciumfluorwasserstoff, welches unvollständige Fällung von langen flachen, schlecht ausgebildeten Nadeln erzeugt; gegen verdünnte Schwefelsäure und Ammoniumsulfat, welche nicht fällen, gegen neutrales Kaliumchromat, welches eine unvollständige Fällung millimeterlanger Nadeln hervorbringt; gegen Natriumdithionat welches einen hellgelben Niederschlag von mikroskopischen rechtwinkeligen Tafeln erzeugt, und Jod-Jodkalium, welches nicht fällt verhält es sich eigenthümlich. *Luteochromplatinchlorid* a) ($Cr_2$ . $12NH_3$) . 3 $PtCl_6$ . 6 $H_2O$. Setzt man Natriumplatinchlorid zu verdünnten Lösung des neutralen Luteochlorids, so entsteht sogleich ein reichlicher orangegelber Niederschlag, dessen Formen bei 500 maliger Vergrößerung eben noch als sechseckige Tafeln oder kurz abgeschnittene sechsseitige Prismen erkennbar sind. Wendet man aber eine verdünnte Lösung an, so erhält man einen gelben, prachtvoll diamantglänzenden Niederschlag von dünnen quadratischen achtseitigen Blättern, welche schon bei kurzem Verweilen unter der Flüssigkeit in ein anderes, schön rothgelbes Salz übergehen, das sich unter dem Mikroskop in sechsseitigen Tafeln und gerade abgeschnittenen sechsseitigen Prismen zeigt. Auch die Salze mit 2 und 1 Mol. $PtCl_6$ zersetzen sich beim Behandeln mit Wasser in Luteochlorid und dieses Salz. Es ist fast ganz unlöslich in Wasser und verliert bei 100° 3 Mol. Wasser. b) ($Cr_2$ . $12NH_3$)$Cl_2$ . 2 $PtCl_6$ . 5 $H_2O$ bildet sich beim Fällen einer Luteochloridlösung mit Platinchlorid von gewöhnlicher Stärke als gelber glänzender Niederschlag von quadratischen und achtseitigen

Tafeln, welcher sich jedoch bald in das hexagonale platinchloridreichere Salz verändert. Wird aber die Luteochloridlösung mit dem dreifachen Vol. 3- bis 4procentiger Salzsäure versetzt und dann verdünntes Platinchlorid hinzufügt, so erhält man einen reichlichen Niederschlag von langen orangegelben Nadeln, die gewöhnlich gerade, häufig aber auch unter einem Winkel von 114 bis 115° abgeschnitten, außerdem hohl und stark gestreift sind. Er wird durch Wasser in Salz a) zersetzt, ist in Weingeist ganz unlöslich und verliert über Schwefelsäure nach und nach alles Wasser. c) $(Cr_2, 12NH_3)Cl_4 . PtCl_6 . 2H_2O$ wird beim Waschen des Salzes b) mit halbverdünnter Salzsäure erhalten; es bildet dunkel orangefarbene, mikroskopische, sehr kurze, schief abgeschnittene Prismen oder rhombische Tafeln, verliert über Schwefelsäure nur Spuren, bei 100° 1 Mol. Wasser. Kaltes Wasser zersetzt es in Salz a). — *Luteochromquecksilberchlorid* a) $(Cr_2, 12NH_3)Cl_4 . 2HgCl_2$. Wird als Nebenproduct bei der Darstellung von Chlorpurpureochromchlorid erhalten und bildet sich auch, wenn 10 g Luteonitrat in 400 ccm kalten Wassers gelöst mit 200 ccm concentrirter Salzsäure und 250 ccm viertelnormalem Wasserstoffquecksilberchlorid $HgCl_3H$ versetzt werden. Es entsteht eine annähernd vollständige Fällung, aus gelben regelmäßigen oder symmetrischen sechs- und dreiseitigen Tafeln, Octaëdern und mehreren andern Formen bestehend. Der Niederschlag wird zuerst mit halbverdünnter Salzsäure, dann mit Weingeist gewaschen. b) $(Cr_2, 12NH_3) . 6HgCl_3 . 2H_2O$ entsteht beim Auflösen des Salzes a) in einer siedenden Lösung von verdünntem Quecksilberchlorid oder salzsäurehaltigem Wasser. Beim Erkalten scheiden sich diamantglänzende, vier- bis sechsseitige, oft mehrere cm lange gelbe bis chamoisgelbe Nadeln ab, welche über Schwefelsäure nur Spuren, beim Erwärmen mehr Wasser verlieren und durch Behandeln mit halbverdünnter Salzsäure in Salz a) übergehen. Dasselbe Salz entsteht auch beim Fällen von Luteonitratlösung mit überschüssigem Natriumquecksilberchlorid. *Luteochrombromid* $(Cr_2, 12NH_3)Br_6$ bildet sich beim Fällen der Nitratlösung mit concentrirter Bromwasserstoffsäure. Man decantirt gleich nach dem Absetzen, wäscht mit halbverdünnter

Bromwasserstoffsäure und zuletzt mit Weingeist säurefrei. Orang
gelbes glänzendes Salz, unter dem Mikroskop in rhombisch
Tafeln von 57,5 und 122,5° erscheinend. Oftmals sind die spitz
Ecken abgeschnitten, so dafs sechseckige Tafeln von 122,5 u
115° entstehen. Es löst sich leicht in Wasser, jedoch schwierig
als das Chlorid, mit dem es übrigens in seinem Verhalten geg
Reagentien vielfach übereinstimmt. Mit Natriumplatinchlor
giebt es einen zinnoberrothen glänzenden Niederschlag v
*Luteochromplatinbromid* ($Cr_2$, $12NH_3$) . $3PtBr_6$ . $4H_2O$, welch
beim Stehen unter der Flüssigkeit theilweise in fast schwar
Krystallkörner (unter dem Mikroskop Combinationen eines sech
seitigen Prisma's mit einem spitzen Rhomboëder zeigend) ein
wasserreicheren Salzes mit 6 Mol. Krystallwasser übergel
Wird eine sehr verdünnte Luteobromidlösung mit einer ebe
solchen von Natriumplatinbromid versetzt, so erhält man ein
kupferglänzenden tiefzinnoberrothen Niederschlag, aus größer
quadratischen und achtseitigen Tafeln bestehend, welcher v
beständiger ist, als die entsprechende Chlorverbindung. Er ve
liert über Schwefelsäure sämmtliches (4 Mol.) Wasser; er lö
sich ein wenig in Wasser, nicht in Weingeist. Mit Wassersto
goldbromid giebt das Luteobromid einen prächtig metallglänze
den rothbraunen Niederschlag von nicht dichroïstischen sech
seitigen Tafeln. Wasserstoffgoldchlorid und dann Magnesiu
sulfat geben einen dunkelbraunen glänzenden Niederschlag v
rectangulären Tafeln, stark dichroïstisch, von hellgelber Körperfar
mit dunkelblauviolettem bis undurchsichtigem Reflex. Amm
niumsulfat oder verdünnte Schwefelsäure geben einen orang
gelben Niederschlag von scharf ausgebildeten Octaëdern. K
liumchromat fällt einen ähnlichen, aus Luteobromidchromat b
stehenden Niederschlag. Jod in Jodkalium fällt nicht. Fluo
siliciumwasserstoff giebt einen blafsgelben, in verdünnter Lösu
aus kleinen Tetraëdern, bisweilen sechsseitigen Tafeln bestehe
den Niederschlag. Natriumdithionat liefert eine grofskrystal
nische, annähernd vollständige Fällung. Natriumquecksilberbr
mid giebt ein Doppelsalz. Beim Erhitzen mit Bromwasserstof
säure geht es allmählich in Bromopurpureobromid über. — *Lute*

*chromjodid* $(Cr_2, 12NH_3)J_6$ bildet sich am einfachsten beim Schütteln der Lösung von 5 g Luteonitrat in 200 ccm Wasser mit 20 g festem Jodkalium als gelber Niederschlag, der mit verdünnter Jodwasserstoffsäure gewaschen, sowie zur weiteren Reinigung in Wasser gelöst und in halbverdünnte Jodwasserstoffsäure einfiltrirt wird. Glänzend krystallinischer Niederschlag, unter dem Mikroskop rhombische Tafeln von 64 und 116°, deren spitze Ecken oftmals so abgeschnitten sind, daſs sechsseitige Tafeln von 122 und 116° entstehen, zeigend. Schwer löslich in Wasser. Seine Lösung giebt mit verdünnter Salpetersäure gelbe rectanguläre Tafeln eines Jodnitrats (?), Quecksilberchlorid rothes Quecksilberjodid, Ammoniumsulfat orangegelbes *Luteochromjodidsulfat* $(Cr_2, 12NH_3)J_2(SO_4)_2$. Das Salz läſst sich nicht aus dem Nitrat darstellen, weil es hieraus stets salpetersäurehaltig ausfällt, dagegen bildet es sich leicht aus dem Chlorid beim Fällen mit einer Lösung von gleichen Theilen Jodammonium und Ammoniumsulfat. Aus reinen Octaëdern bestehender Niederschlag. *Luteochromsulfat* $(Cr_2, 12NH_3)(SO_4)_3 . 5H_2O$. Man reibt 5 g reines Luteochrombromid mit aus 20 g Silbernitrat frisch gefälltem Silberoxyd zusammen und übersättigt das dunkelgelbe, stark alkalisch reagirende, Kohlensäure anziehende und verschiedene Metallsalze fällende, *Luteochromhydrat* enthaltende Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure, erwärmt auf 60° und versetzt mit Weingeist bis zur bleibenden Trübung. Das Luteosulfat scheidet sich dann beim Erkalten in zolllangen gelben glänzenden, mit dem Kobaltsalz isomorphen Nadeln ab. Es ist luftbeständig, verliert über Schwefelsäure oder beim Erwärmen auf 100° 4 Mol. Wasser. Es löst sich ziemlich leicht in Wasser, nicht in Weingeist. Die wässerige Lösung giebt mit wenig verdünnter Salpetersäure Nitratsulfat; mit Bromkalium beim Stehen Bromidsulfat in scharf ausgebildeten Octaëdern; mit Jodkalium sofort kleine Octaëder des Jodidsulfats, mit Wasserstoffplatinchlorid orangegelbes seidenglänzendes *Luteochromsulfatplatinchlorid* $(Cr_2, 12NH_3)(SO_4)_2 . PtCl_6$ in hexagonalen Tafeln; mit Wasserstoffplatinbromid orangefarbenes, in regelmäſsig oder symmetrisch hexagonalen oder in trigonalen Tafeln sich

abscheidendes Sulfatbromid; mit Natriumgoldchlorid chamois gelbes Sulfatgoldchlorid in rectangulären, durch Domen zuge schärften, häufig kreuzförmig verwachsenen, schwach dichroïtischen Tafeln; mit Wasserstoffgoldbromid dunkelbraunes metal glänzendes Sulfatgoldbromid in denselben Formen wie die Chlo verbindung, nur stark dichroïtisch. — *Luteochromorthophosph* $(Cr_2, 12NH_3)(PO_4)_2 . 8H_2O$ entsteht beim Versetzen der g mischten Lösungen von Luteonitrat und Natriumphosphat m Ammoniak als gelber Niederschlag, der sich bald in Gesta von langen glänzenden, gelben, gerade abgeschnittenen flache bisweilen durch ein Doma von 92° begrenzten Nadeln absetz Verliert über Schwefelsäure sehr langsam alles Wasser. *Lute chromoxalat* $(Cr_2, 12NH_3)(C_2O_4)_3 . 4H_2O$ bildet sich beim Fälle der ammoniakalischen Lösung von Luteonitrat mit einer con centrirten Lösung von Ammoniumoxalat als gelber, deutlich kry stallinischer Niederschlag, der über Schwefelsäure nur Spure von Wasser verliert und Erwärmen auf 100° nicht ohne Ze setzung verträgt. *Luteochromnatriumpyrophosphat* $(Cr_2, 12NH_3)$ $2P_2O_7Na . 23H_2O$ entsteht auch in sehr verdünnten Lösunge der Luteochromsalze und scheidet sich als prächtig seideglänze der gelber, unter dem Mikroskop in dünnen zerrissenen, rege mäfsig sechsseitigen Tafeln erscheinender Niederschlag aus, d in kaltem Wasser fast, in Ammon ganz unlöslich ist. Ueb Schwefelsäure verliert es anfangs rascher, später sehr langsa 21 Mol. Wasser. *Luteochromferricyanid* $(Cr_2, 12NH_3) . Fe_2(CN)_{12}$ e scheint als mattglänzender orangegelber, mit einem Stich in grü braune, aus Nadeln bestehender Niederschlag. *Luteochromkobalt cyanid* $(Cr_2, 12NH_3) . Co_2(CN)_{12}$ fällt aus saurer Lösung als ti gelber, aus augitähnlichen Prismen bestehender Niederschla aus ammoniakalischer in schön chamoisgelben Nadeln aus. *Lute chromchromicyanid* $(Cr_2, 12NH_3) . Cr_2(CN)_{12}$ scheidet sich i langen orangegelben Nadeln ab.

Nach S. M. Jörgensen (1) ist das Verhältnifs zwische *Luteo-* und *Roseochrom-* sowie *-kobaltsalzen* ein derartiges, dafs di

(1) J. pr. Chem. [2] **29**, 409.

ersteren $2 NH_3$ enthalten, wo die letzteren $2 H_2O$ haben. In einer Zusammenstellung der zahlreichen von Ihm untersuchten Luteo- und Roseosalze befinden sich nur drei Luteosalze, welche mehr Wasser enthalten, als dieser Regel entspricht. Diese Uebereinstimmung erstreckt sich auch auf das physikalische und chemische Verhalten, gröfsere oder geringere Löslichkeit, krystallographische Verhältnisse, Glanz, Bildungsweise und Metamorphosen. Nur in einer Beziehung zeigt sich ein wesentlicher Unterschied zwischen Luteo- und Roseosalzen, indem die letzteren von Ammoniak unter Bildung von basischen Salzen gelöst werden, während die Luteosalze nicht von Ammoniak gelöst oder zersetzt werden und in der Regel schwieriger löslich in Ammoniak als in Wasser sind. Als relativ richtigsten Ausdruck für die Constitution der beiden Salzreihen hält Er die folgenden Symbole :

$$R_2 \begin{cases} H_2O . X \\ H_3N . H_3N . X \\ H_3N . H_3N . H_3N . X \\ H_3N . H_3N . H_3N . X \\ H_3N . H_3N . X \\ H_2O . X \end{cases} \quad \text{und} \quad R_2 \begin{cases} H_3N . X \\ H_3N . H_3N . X \\ H_3N . H_3N . H_3N . X \\ H_3N . H_3N . H_3N . X \\ H_3N . H_3N . X \\ H_3N . X \end{cases}$$

Roseosalze — Luteosalze.

C. Bärwald (1) hat die schon von Werther (2) und Schönn (3) beobachtete Gelbfärbung von *Molybdänsäurelösungen durch Wasserstoffhyperoxyd* näher untersucht. Trägt man das käufliche *Ammoniummolybdat* $(NH_4)_6Mo_7O_{24} . 4 H_2O$ in Wasserstoffhyperoxyd ein, so löst sich dasselbe mit grofser Leichtigkeit und beim Verdunsten der tief gelben Lösung erhält man grofse citronengelbe Krystalle des monosymmetrischen Systems : $a : b : c = 1{,}4727 : 1 : 1{,}0268$; $\beta = 74^0 32'$. Die Analyse ergab in Proc. : $79{,}54 MoO_3$, $7{,}33 NH_3$, $3{,}13 H_2O_2$ und $10{,}00 H_2O$. Auf gleiche Weise erhält man gut krystallisirende Salze aus den *Molybdänaten des Kaliums, Natriums, Magnesiums.* Durch Doppelzersetzung aus dem Ammonsalz wird das *Silber-, Baryum-* und *Bleisalz* erhalten.

Nach O. v. d. Pfordten (4) werden die *Molybdänsulfide,*

(1) Ber. 1884, 1206. — (2) JB. f. 1861, 850. — (3) JB. f. 1870, 987. — (4) Ber. 1884, 731.

das künstlich dargestellte Molybdändi- und -trisulfid, wie auc der natürlich vorkommende *Molybdänglanz* durch reinen trock nen Wasserstoff vollständig zu metallischem Molybdän reducir so dafs man dieses Verfahren zur Darstellung von reinem *M lybdän* (an Stelle der Reduction der Molybdänsäure) mit Vo theil verwenden kann.

G. Krüss (1) hat Seine (2) Untersuchungen über d *Schwefelverbindungen des Molybdäns* ausführlich veröffentlich In Bezug auf die dort angewendete Nomenclatur bemerkt Er ( noch nachträglich, dafs in Folge der Entdeckung einer Ox sulfomolybdänsäure $H_2MoO_3S$, welche letztere am besten a *Monosulfomolybdänsäure* zu bezeichnen ist, es angezeigt e scheine, dafs die früher gebrauchte Benennung Orthooxysulf molybdänsäure mit *Disulfomolybdänsäure* vertauscht und d Säure $H_2MoOS_3$ der Name *Trisulfomolybdänsäure* beigele werde. Für diejenigen Sulfomolybdate, in welchen aller Saue stoff durch Schwefel ersetzt ist, schlägt Er den Namen norma Sulfomolybdate vor. Das *Natriummonosulfomolybdat* $Na_2MoO$ wird durch Zusammenschmelzen von 5 g sublimirter Molybdä säure mit 1,227 g wasserfreiem Natriumcarbonat, Auflösen d entstandenen und fein gepulverten Natriumtrimolybdats $Na_2Mo_3O$ in gerade zur Lösung erforderlichem, frisch bereitetem Natrium sulfhydrat und Versetzen dieser Lösung mit 250 ccm absolute Alkohol dargestellt. Es scheidet sich ein rothgelbes schwer Oel ab, von welchem man die darüber gelagerte goldgelbe L sung abgiefst, aus welcher sich nach wenigen Stunden ein he gelber, fein krystallinischer Niederschlag des Monosulfomoly dats absetzt. Dieses ist ziemlich hygroskopisch, im festen Z stand blafsgelb und in Wasser leicht mit gelber Farbe löslic Durch längeres Liegen an der Luft verliert es in Folge vo Oxydation seinen Schwefelgehalt theilweise und färbt sich helle Mit Essigsäure giebt es eine grüne, mit conc. Schwefelsäu eine tiefblaue Lösung. Bezüglich der Bereitung des *K*

(1) Ann. Chem. 225, 1. — (2) JB. f. 1883, 375. — (3) Ber. 18 1769.

*liumdisulfomolybdats* giebt Er jetzt eine bessere Darstellungsweise an, darin bestehend, dafs man das Kaliumtrimolybdat in Kaliumsulfhydrat einträgt und mit Alkohol versetzt. Es scheidet sich sofort ein schweres rothes Oel ab, während die überstehende Flüssigkeit in grofser Menge prächtige goldgelbe Nadeln des monoklinen Systems von Kaliumdisulfomolybdat absetzt. Eine ähnliche Beobachtung, dafs trotz analoger Darstellung die Natrium- und Kaliumsalze eine verschiedene Zusammensetzung haben, kann man auch bei den Natrium- und Kaliumsulfosalzen des Kupfers, Palladiums und Platins machen. Wird das rothgelbe Oel, welches bei der soeben erwähnten Darstellung des Disulfomolybdats als Nebenproduct gewonnen wird, rasch 3 bis 4mal mit Alkohol ausgeschüttelt, bis derselbe sich nicht mehr gelb färbt, dann vom Alkohol befreit und durch dasselbe ein langsamer Luftstrom geleitet, so scheiden sich innerhalb weniger Minuten beträchtliche Mengen schöner gelber Krystalle ab, welche die Zusammensetzung $K_6Mo_4S_9O_7$ besitzen, und aus gelben kurzen, meist schlecht ausgebildeten Prismen von monoklinem Habitus bestehen. Ihre goldgelbe wässerige Lösung färbt sich nach Zusatz von Essigsäure rothgelb. *Persulfomolybdänsäure.* Wie früher schon erwähnt, scheiden sich bei der Darstellung des Molybdäntetrasulfids beim Eindampfen einer mit Schwefelwasserstoff übersättigten Lösung von Kaliumdimolybdat blutrothe rhombische Krystalle ab, aus deren Lösung das Molybdäntetrasulfid gewonnen wurde, und welche von dem sie umgebenden Molybdändi- und -trisulfid nur durch Auflösen in Wasser getrennt werden, aber aus dieser Lösung nicht mehr krystallisirt erhalten werden konnten. Aus dem Verhältnifs der gefundenen Mengen Kalium, Molybdän und Schwefel und aus jenem der für die einzelnen Bestimmungen angewandtem Flüssigkeitsvolumina wurde die Zusammensetzung dieser rothen Krystalle zu $KHMoS_5$ bestimmt; sie sind somit ein *primäres Kaliumpersulfomolybdat.* Die freie Persulfomolybdänsäure $H_2MoS_5 = MoS_4 . H_2S$ erhält man beim Versetzen der Lösung des obigen Salzes mit Essigsäure, worauf ein durchscheinend rother voluminöser Niederschlag entsteht, den man

möglichst schnell abfiltrirt und mit luftfreiem Eiswasser, dann mi
Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und schliefslich wasser
freiem Aether auswäscht sowie im Vacuum über Schwefelsäur
trocknet. Sie ist in Wasser, Alkohol, Aether und Essigsäur
unlöslich, im feuchten Zustand rothbraun und voluminös, trocke
braunschwarz, einen dunkelzimmtbraunen Strich gebend. Unte
Luftabschlufs erhitzt, verliert sie allmählich 1 Mol. Schwefel
wasserstoff und geht bei 140° schliefslich ganz in Molybdän
tetrasulfid über. An der Luft erhitzt verwandelt sie sich unte
Feuererscheinung in Molybdänsäure. Mit conc. Salzsäure ge
kocht verliert sie langsam Schwefelwasserstoff. Kaliumsulfhy
drat löst sie, jedoch erst in der Wärme, zu einer Flüssigkeit
die sich ganz wie die Lösung des sauren Persulfomolybdat
verhält. Kaliummonosulfid löst sie schon in der Kälte zu eine
dunkel bräunlichrothen Flüssigkeit, welche wahrscheinlich da
neutrale Salz $K_2MoS_5$ enthält, und die sich schon beim Koche
unter Verlust von Schwefelwasserstoff und Abscheidung vo
Schwefel- und Molybdäntrisulfid zersetzt. Es ist diefs die erste an
organische *Sulfosäure*, deren Existenz mit Sicherheit consta
tirt ist.

Nach O. Pufahl (1) erhält man durch Zerlegung vo
molybdänsaurem Baryt, der in einer wässerigen Lösung vo
Arsensäure suspendirt ist, mit der erforderlichen Menge Schwe
felsäure (2) eine gelbe Lösung, die nach starker Concentratio
Krystalle von *Arsenmolybdänsäure* (3) liefert. Die Säure kry
stallisirt aus der gleichen Lösung sowohl in orangerothen doppel
brechenden, meist zu Gruppen vereinigten luftbeständige
Nadeln, als auch in rein gelben, wahrscheinlich monoklinen
tafelförmig ausgebildeten Krystallen, welche letztere in trockene
Luft schnell verwittern und wahrscheinlich mehr Krystallwasse
enthalten als wie die orangerothen Krystalle. Das spec. Gewich
der reinen gesättigten Lösung beträgt 2,450 bei 18,3°. Die Lö

(1) Ber. 1884, 217. — (2) Dieselbe Methode, durch welche Finkene
die Phosphormolybdänsäure, Sprenger die Phosphorwolframsäure darge
stellt haben. — (3) Vgl. Gibbs, JB. f. 1882, 325.

sung enthält in 1 ccm 2,16 g der rothen Säure. Eine Lösung der schon einmal umkrystallisirten rothen Säure liefert beim Eindunsten nur gelbe Krystalle; ebenso wandeln sich feuchte rothe Krystalle nach einigen Tagen in Krystalle der gelben Säure um. Die rothen Krystalle hatten die Zusammensetzung $As_2O_5 . 18 MoO_3 , 30 H_2O$; die gelben Krystalle $As_2O_5 . 18{,}96 MoO_3 . 39{,}35 H_2O$ (?). Durch Auflösen von Carbonaten lassen sich Salze darstellen, doch ist ein Ueberschufs des Carbonats zu vermeiden, weil sonst eine Spaltung der Doppelsäure stattfindet. Das *Kalium-*, *Natrium-*, *Ammonium-*, *Kobalt-*, *Nickel-* und *Kupfersalz* krystallisiren gut. Beim Erwärmen der Lösung der Säure mit den Nitraten von Kalium, Ammonium, Baryum scheiden sich mikrokrystallinische bezw. amorphe dunkelgelbe Salze ab, die wahrscheinlich eine andere Arsenmolybdänsäure enthalten.

In analoger Weise hat M. Fremery (1) durch Zerlegung des wolframs. Baryts, welcher in einer wässerigen Lösung von Arsensäure suspendirt war, mittelst Schwefelsäure *Arsenwolframsäure* (2) dargestellt. Aus der goldgelben Lösung schieden sich nach starker Concentration im Vacuum gestreckte sechsseitige luftbeständige Tafeln aus. Das spec. Gewicht der reinen gesättigten Lösung ist bei 16° 3,279. Die Zusammensetzung ist noch nicht festgestellt, da die Krystalle schwierig von der Mutterlauge zu befreien sind. Die Darstellung von Salzen mittelst Carbonaten gelang nicht, da die Säure hierdurch in ihre Bestandtheile zerlegt wird. Dagegen lassen sich ausgezeichnet krystallisirende Salze erhalten, wenn die wässerige Lösung mit Nitraten versetzt und auf dem Wasserbad eingedampft wird. Das *Kalium-*, *Natrium-*, *Ammonium-*, *Kupfer-*, *Kobalt-* und *Nickelsalz* krystallisiren gut; das *Baryumsalz* ist ein mikrokrystallinischer, das *Silbersalz* ein brauner Niederschlag. Das gelbe *Ammoniumsalz* hat die Zusammensetzung $As_2O_5 . 19 WO_3 . 3 (NH_4)_2O . 18 H_2O$, das grüne *Kaliumsalz* $As_2O_5 . 19 WO_3 . 3 K_2O . 15{,}6 H_2O$. Das letztere Salz verwittert rasch an der

(1) Ber. 1884, 296. — (2) Vgl. Gibbs, JB. f. 1880, 341.

Luft, daher auch die mangelhafte Wasserbestimmung. — Neben obiger Säure bildet sich noch eine zweite *Arsenwolframsäure*, welche sich sowohl durch ihre Krystallform als durch das spec. Gewicht der gesättigten Lösung — 2,241 bei 16° — von der ersten unterscheidet.

D. Klein (1) machte weitere Angaben über neue *Borwolframate* (2). Kocht man eine Lösung von 4 Thln. reinen Natriumparawolframats mit 3 Thln. reiner Borsäure, so löst sich letztere darin auf und die Flüssigkeit scheidet auf Zusatz einer stärkeren Säure keine Wolframsäure mehr aus. Beim Erkalten krystallisirt jedoch ein Theil der Borsäure aus, ein weiterer Theil wird beim Concentriren abgeschieden und schließlich resultirt eine sehr schwere Mutterlauge, aus welcher sich bei längerem Stehen über Schwefelsäure ein sehr lösliches Salz absetzt, welches durch neue Krystallisationen in trockener Luft gereinigt werden kann und welches das schon früher beschriebenen *Dinatriumwolframborat* $9 WO_3 . B_2O_3 . 2 Na_2O . 2 H_2O . 10 H_2O$ vorstellt. Wird nun zu der Lösung, aus welcher sich dieses Salz abscheidet, ein Tropfen Salzsäure, dann Chlorbaryum zugesetzt, so scheiden sich zuerst ein weißer pulveriger Niederschlag, der noch nicht untersucht ist, hierauf bei der Concentration und Abkühlung anscheinend octaëdrische Krystalle, welche jedoch dem rhombischen System angehören, und schließlich schiefe Prismen ab, welche nicht durch Krystallisation gereinigt werden können, sondern sich dabei in ein octaëdrisches Salz des quadratischen Systems umwandeln, welches wahrscheinlich *Dibaryumwolframborat* $9 WO_3 . B_2O_3 . 2 BaO . 2 H_2O . 16 H_2O$ ist. Das in schiefen Prismen krystallisirende Salz enthält im ungereinigten Zustande noch wechselnde Mengen von Chlornatrium. Sieht man von dieser Verunreinigung ab, so entspricht dieses Salz ziemlich gut der Formel $10 WO_3 . B_2O_3 . 2 BaO . 16 H_2O$. Einmal wurde auch ein Salz von der gleichen Zusammensetzung, aber mit 20 Mol. Krystallwasser erhalten, das Er aber nicht mehr darzustellen vermochte und dessen Existenz daher zweifelhaft erscheint. Versetzt man

(1) Compt. rend. 99, 35. — (2) JB. f. 1880, 349; f. 1881, 288; f. 1883, 38

die oben erwähnte schwere Mutterlauge nicht vorher mit Salzsäure, so erhält man auf Zusatz von Chlorbaryum auch zuerst einen pulverigen Niederschlag, dann bei weiterer Concentration anscheinend orthorhombische Prismen, die aber dem schiefrhombischen System angehören. Dieses Salz hat dieselbe Zusammensetzung wie das oben aus saurer Lösung erhaltene und wird wie dieses beim Umkrystallisiren verändert.

Derselbe (1) hat die Einwirkung der *tellurigen Säure* und *Tellursäure* auf die *Parawolframate* näher untersucht. Tellurige Säure $TeO_3H_2$ löst sich reichlich in den Lösungen von parawolframsaurem Natrium, Ammonium und Kalium. Mit dem *Natriumsalz* erhält man eine dichte Mutterlauge und glimmerartige Krystalle. Die Mutterlauge wird in der Kälte nicht mehr durch Salzsäure gefällt und zeigt sich auch ziemlich widerstandsfähig gegen die Einwirkung dieser Säure in der Hitze; sie wird erst nach mehrmaligem Abdampfen zur Trockene zersetzt. Die Gegenwart von telluriger Säure, welche letztere jedoch erst nach Zusatz von Salzsäure durch Natriumdisulfit oder schweflige Säure gefällt wird, ist durch die Analyse nachzuweisen. Mit *parawolframs. Ammonium* oder *Kalium* erhält man kein gut krystallisirendes Product, sondern pulverförmige Niederschläge, in denen die Gegenwart von Parawolframsäure und telluriger Säure angedeutet ist. Diese Verbindungen verhalten sich wie *Wolframtellurite*. Durch Einwirkung von Tellursäure auf Kaliumparawolframat entsteht eine gut krystallisirende Verbindung, Kalium, Wolframsäure und Tellursäure enthaltend, welche ein *Tellurowolframat* zu sein scheint.

A. Ditte (2) hat Seine (3) Untersuchungen über *Uranverbindungen* im Zusammenhang veröffentlicht. Nachträglich sei hier noch des *Bleiuranats* erwähnt, welches man durch Zusammenschmelzen des grünen Uranoxyds mit Bleichlorat, nach

(1) Bull. soc. chim. [2] 42, 169. — (2) Ann. chim. phys. [6] 1, 338. — (3) JB. f. 1880, 355; f. 1882, 330. Die in JB. f. 1880, 354 Zeile 6 von oben angegebene Formel des *Uranhexafluorids* $UF_6$, 8 HF ist durch $UF_6$ . 2 HF zu ersetzen.

Entfernung des Bleichlorids durch Schmelzen mit Chlorkali und Auswaschen mit heifsem Wasser, sowie des Bleioxyds m Bleiacetat und Zuckerwasser, als gelbes Pulver von der Zusa mensetzung $2 UO_3 . 3 PbO$ erhält.

C. Rammelsberg (1) hat zur Aufklärung einiger Wid sprüche in den bisherigen Angaben (2) über die Zusammensetzu der *essigsauren Doppelsalze des Urans* dieselbe einer erneut krystallographisch - chemischen Untersuchung unterworfen u gefunden, dafs manche Metalle, z. B. Magnesium und Mang zwei im Wassergehalt, unter Umständen auch in der Zusamme setzung verschiedene Salze geben können. *Essigsaures Uran Natrium*, $C_2H_3O_2Na . UO_2(C_2H_3O_2)_2$, krystallisirt regulär mit tet ëdrischer Hemiëdrie und bildet Tetraëder, deren Ecken durch d Granatoëder dreiflächig zugespitzt sind. *Essigsaures Uranyl-A monium*, $C_2H_3O_2NH_4 . UO_2(C_2H_3O_2)_2$, krystallisirt wasserfrei viergliedrigen Combinationen eines quadratischen Prisma's, dessen Flächen zwei Quadratoctaëder aufgesetzt sind. *Ess saures Uranyl-Calcium*, $KC_2H_3O_2 . UO_2(C_2H_3O_2)_2 . H_2O$, klei vollkommen durchsichtige Krystalle des viergliedrigen Systen Combinationen des Prismas mit dem Hauptoctaëder und zv Octaëdern zweiter Ordnung. *Essigsaures Uranyl - Silb* $AgC_2H_3O_2 . UO_2(C_2H_3O_2)_2 . H_2O$. Rein gelbe quadratische Pr men, durch ein Octaëder vierflächig zugespitzt. *Essigsau Uranyl-Lithium*, $LiC_2H_3O_2 . UO_2(C_2H_3O_2)_2 . 3 H_2O$, kleine gel Krystalle von nicht bestimmbarer Form. *Essigsaures Uran Thallium*, $TlC_2H_3O_2 . 2 UO(C_2H_3O_2)_2 . 2 H_2O$, nahezu rechtwinl lige Prismen, in deren Endigung drei Flächen auftreten, scheinend zwei- und eingliedrig. *Essigsaures Uranyl-Baryu* $Ba(C_2H_3O_2)_2 . 2UO_2(C_2H_3O_2)_2 . 6 H_2O$, dünne gelbe Blättchen v nicht bestimmbarer Form. *Essigsaures Uranyl-Strontium* konn Er aus der stark efflorescirenden Lösung nicht in mefsbar Krystallen erhalten. Nach Weselsky haben die aus Com

(1) Berl. Acad. Ber. 1884, 857. — (2) Vgl. Werthheim, J. pr. Che [1] 29, 207; Weselsky, JB. f. 1858, 282; Rammelsberg, JB. 1872, 259.

nationen eines Quadratoctaëders mit dem Prisma bestehenden Krystalle die Zusammensetzung $Sr(C_2H_3O_2)_2 . 2 UO_2(C_2H_3O_2)_2 . 6 H_2O$. *Essigs. Uranyl-Calcium,* $Ca(C_2H_3O_2)_2 . 2 UO_2(C_2H_3O_2)_2 . 6 H_2O$ (?), konnte Er ebenfalls nur in undeutlichen Krystallen erhalten, welche nach Weselsky 8, nach Ihm nur 6 Mol. Wasser enthalten. Die von Grailich gemessenen Krystalle Weselsky's gehören dem zweigliedrigen System an. Da die gleiche Zusammensetzung des Strontian- und Kalksalzes wohl auf Isomorphie schliefsen läfst, so liegt hier ein Fall von *Isomorphie* in zwei Systemen vor. *Essigsaures Uranyl-Beryllium,* $Be(C_2H_3O_2)_2 . UO_2(C_2H_3O_2)_2 . 2 H_2O$, zeigt gelbe undeutliche luftbeständige und leichtlösliche Krystalle. *Essigsaures Uranyl-Magnesium* kommt in zwei im Wassergehalt und in der Form verschiedenen Verbindungen vor. I. Salz, $Mg(C_2H_3O_2)_2 . 2 UO_2(C_2H_3O_2)_2 . 12 H_2O$. Tafelartige oder prismatische Krystalle des zweigliedrigen Systems, leicht verwitternd. II. Salz, $Mg(C_2H_3O_2)_2 . 2 UO_2(C_2H_3O_2)_2 . 7 H_2O$, ebenfalls zweigliedrige tafelartige, eigenthümlich gestreifte Krystalle. *Essigsaures Uranyl-Mangan* kommt auch in zwei verschiedenen Verbindungen vor, in welchen nicht nur der Wassergehalt, sondern auch das Verhältnifs zwischen Mangan und Uran verschieden ist. Salz I. $Mn(C_2H_3O_2)_2 . 2 UO_2(C_2H_3O_2)_2 . 12 H_2O$, gelbe, an der Luft verwitternde Krystalle, isomorph mit dem Magnesiumsalz I. Salz II. $Mn(C_2H_3O_2)_2 . UO_2(C_2H_3O_2)_2 . 6 H_2O$, kleinere durchsichtige Krystalle des zweigliedrigen Systems, nach der Horizontalzone prismatisch. *Essigs. Uranyl-Zink,* $Zn(C_2H_3O_2)_2 . 2 UO_2(C_2H_3O_2)_2 . 7 H_2O$, gelbe durchsichtige Krystalle, zweigliedrige Combinationen eines Rhombenoctaëders, dessen stumpfe Kanten durch das dritte Paar abgestumpft sind. *Essigs. Uranyl-Nickel,* $Ni(C_2H_3O_2)_2 . 2 UrO(C_2H_3O_2)_2 . 7 H_2O$. Grüne rhombische Tafeln. Auf der Tafelfläche herrscht Perlmutterglanz; isomorph mit dem Magnesiumsalz II. *Essigs. Uranyl-Kobalt,* $Co(C_2H_3O_2)_2 . 2 UrO (C_2H_3O_2)_2 . 7 H_2O$, gelbbraune kleine Krystalle, isomorph mit den anderen Doppelsalzen mit $7 H_2O$. *Essigs. Uranyl-Eisen,* $Fe(C_2H_3O_2)_2 . 2 UO_2(C_2H_3O_2)_2 . 7 H_2O$, gelbe Krystalle, in der Form übereinstimmend mit den vorhergehenden Salzen. *Essigs.*

*Uranyl-Cadmium*, $Cd(C_2H_3O_2)_2 . UO_2(C_2H_3O_2)_2 . 6H_2O$, gelbe, grü fluorescirende Krystalle, welche vollkommen isomorph mit de Mangansalz II sind. *Essigs. Uranyl-Blei*, ($Pb(C_2H_3O_2$ $UO_2(C_2H_3O_2)_2 . 4H_2O$, dünne, rechtwinkelig vierseitige Tafe welche keine genauere Bestimmung zulassen. *Essigs. Uran Kupfer* läfst sich nicht als Doppelsalz erhalten; fügt man essi Natron hinzu, so erhält man schöne durchsichtige smarag grüne Krystalle des hexagonalen Systems, aus einer Verbindu zweier Doppelsalze $NaC_2H_3O_2 . UO_2(C_2H_3O_2)_2 . Cu(C_2H_3O_2$ $2UO_2(C_2H_3O_2)_2 . 9H_2O$ bestehend. Es ist dasselbe Salz, d Er schon früher beschrieben hatte, in welchem aber d Natriumgehalt übersehen wurde. Diese verschiedenen Dopp salze lassen sich in mehrere Gruppen eintheilen. In d Gruppe der Alkalidoppelsalze hat man (ausgenommen das Th liumsalz) stets 1 Atom Alkalimetall auf 1 Atom Uran, au das Silbersalz gehört hierher. Natrium- und Ammoniums sind wasserfrei, das erstere krystallisirt regulär, das letzt quadratisch; Kalium- und Silbersalz enthalten 1 Mol. Wass und sind vollkommen isomorph. Die Salze des Baryts, Strontia und Kalks, welche 2 Mol. Uran und 6 Mol. Wasser enthalt bilden eine besondere isomorphe Gruppe. Am meisten e wickelt ist die Isomorphie bei den Salzen der sogenannten Ma nesiumreihe. Nach Seinen Untersuchungen sind hier folgen Gruppen zu unterscheiden. A. Salze mit 1 Atom Metall, Atom Uran und 6 Mol. Wasser; sie sind rhombisch; hier gehören Mangansalz II (a : b : c = 0,633 : 1 : 0,394) und d Cadmiumsalz (0,629 : 1 : 0,390). B. Salze mit 1 At. Met 2 At. Uran und 7 Mol. Wasser; gleichfalls rhombisch :

| | a | : | b | : | c |
|---|---|---|---|---|---|
| Magnesiumsalz II | 0,894 | : | 1 | : | 0,992 |
| Zinksalz . . . | 0,875 | : | 1 | : | 0,949 |
| Nickelsalz . . . | 0,867 | : | 1 | : | 0,950 |
| Kobaltsalz . . . | 0,875 | : | 1 | : | 0,948 |
| Eisensalz . . . | sehr nahe ebenso. | | | | |

C. Salze gleicher Art, aber mit 12 Mol. Wasser, ebenfalls rho bisch : Magnesiumsalz I. a : b : c = 0,747 :1 : 0,508; Mang salz I 0,753 : 1 : 0,496.

Nach Fr. Stolba (1) erhält man arsen- und nahezu eisenfreies *Zink*, wenn man das geschmolzene Metall gleichzeitig der Einwirkung von Schwefel- und Wasserdampf aussetzt. Zu diesem Zwecke mengt man gebrannten Gyps mit $^1/_4$ seines Gewichts groben Schwefelpulvers, formt aus dem Gemenge mittelst der hinreichenden Menge Wasser Kugeln von etwa 5 cm Durchmesser und senkt diese Kugeln durch geeignete Belastung bis auf den Boden des Schmelztiegels in das geschmolzene Metall hinein, wobei sich sofort reichlich Schwefelwasserstoff und Schwefeldämpfe entwickeln, die das geschmolzene Metall in lebhafte Bewegung bringen. Hört die Bewegung auf, so nimmt man die Kugeln heraus, beseitigt die obere Kruste und wiederholt diese Operation nach Bedarf. Die Behandlung des geschmolzenen Zinks mit Wasserdämpfen allein oder mit Schwefel allein führt schon zur Beseitigung des Arsens; zur Abscheidung des Eisens erhält man jedoch kein so gutes Resultat, als wenn man beide Stoffe zugleich in Anwendung bringt.

R. Haafs (2) hat durch Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf die Hydroxyde der Metalle der *Zink-Magnesium*gruppe sauerstoffreichere *Peroxyde* dargestellt und dadurch die häufig angezweifelten Angaben von Thénard (3) bestätigt. Bringt man frisch gefälltes *Zinkoxydhydrat* mit Wasserstoffhyperoxyd zusammen, oder fällt man mit wässerigem Wasserstoffhyperoxyd versetzte reine Zinksalzlösungen mit Ammoniak, so erhält man Niederschläge, welche auch nach vollständigem Auswaschen nach dem Wiederauflösen in verdünnten Säuren starke Reactionen auf Wasserstoffhyperoxyd ergeben. Diese Niederschläge erwiesen sich sehr beständig gegen die Einwirkung von Wasser und höhere Temperatur (bis 120°) und führten bei der Analyse auf die Formeln $Zn_4O_8$ bis $Zn_8O_5$ (4). Es scheint danach, daſs bis jetzt nur Gemische von Peroxyd mit Zinkhydroxyd erhalten

(1) Chem. Centr. 1884, 419 (Ausz. aus Sitzungsber. der königl. böhm. Ges. d. Wissensch.). — (2) Ber. 1884, 2249. — (3) Ann. chim. phys. 9, 55 (1818). — (4) Vgl. diesen JB. S. 429.

werden können und dafs die Bildung des Peroxyds an die
Monoxyds gebunden sei; denn bei allen Versuchen, bei de
die Abscheidung von Zinkoxydhydrat sorgfältig verhindert wu
konnte auch niemals Peroxydabscheidung gewonnen werd
Aehnliche Peroxyde wurden auch mittelst *Cadmium* erhalt
Die manchmal hellbräunlich aussehenden Gemenge des *Cadmi*
*peroxyds* mit Cadmiumhydroxyd führten zu Formeln $Cd_5$
$Cd_3O_5$ und sogar einmal zu $Cd_4O_7$. Versuche, welche die
sammensetzung des auf diesem Wege zu erhaltenden *Mang*
*hyperoxyds* betrafen, ergaben, dafs Verbindungen mit dem vo
Sauerstoffgehalt des Mangandioxyds nie erzielt wurden, sond
dafs auch hier nur Verbindungen von der Zusammensetz
$Mn_2O_3$ bis $Mn_5O_8$ resultirten. Die Thatsache daher, dafs re
Dioxyde des Zinks und Cadmiums auf obige Art nicht entsteh
kann nicht gegen die Existenz derselben sprechen.

F. W. Short (1) hat *Cadmiumjodid* von verschiede
Darstellungsweise untersucht und gefunden, dafs das aus Al
hol krystallisirte im Allgemeinen ein geringeres spec. Gewi
hat, als das aus Wasser krystallisirte, dafs diefs aber wa
scheinlich auf den Krystallen adhärirende oder eingeschloss
Luftbläschen und nicht, wie Clarke und Kebler (2) annehm
auf eine eigenthümliche Modification desselben zurück
führen sei.

Im Gegensatz zu den Angaben, dafs *Blei* nur wenig
Salzsäure angegriffen werde, theilt S. P. Sharplés (3)
dafs mit Blei ausgekleidete Holzgefäfse, welche sich ge
Schwefelsäure vollkommen widerstandsfähig erwiesen, von hei
Salzsäure rasch zerstört wurden und auch der kalten Salzsä
nicht lange Widerstand entgegensetzten.

G. Wyrouboff (4) hat über die optischen Erscheinun
des *Bleihyposulfats* Untersuchungen angestellt und nachgewie
dafs ähnlich wie beim Strychninsulfat, die beobachtete Circu
polarisation dieses Salzes nicht specifisch für dasselbe sei, sond

(1) Pharm. J. Trans. [3] **14**, 616. — (2) JB. f. 1883, 388. — (3) C
News **50**, 126. — (4) Bull. Soc. Min. **7**, 49.

davon herrühre, dafs die einzelnen Krystalle aus mehreren übereinandergelagerten Lamellen bestehen.

Derselbe (1) hat ein *Thalliumhyposulfat* $3(S_2O_6Tl_2) . SO_4Tl_2$ dargestellt. Es krystallisirt in tafelförmigen, dem triklinen System angehörenden Krystallen: a : b : c = 0,5210 : 1 : 1,7435, d. h. sehr nahe $\sqrt{1/3} : 1 : \sqrt{3}$, der allgemeinen Formel aller alkalischen Sulfate und Chromate. Sein spec. Gewicht ist 5,573. Er hat die Eigenschaften dieses Salzes mit denen anderer in einer Tabelle zusammengestellt, welche Ihm zeigt, dafs die gewöhnlichen Anschauungen über *Isomorphismus* zur Erklärung aller bekannten Thatsachen nicht genügen und dafs unleugbare Analogieen der Form zwischen sehr verschiedenen chemischen Verbindungen existiren.

Debray und Joannis (2) haben die bei der *Oxydation des Kupfers* eintretenden Erscheinungen näher untersucht. Wird Kupfer an der Luft erhitzt, so wird es in schwarzes Oxyd verwandelt, ohne vorher durch das Oxydul hindurchzugehen. Diese Reaction vollzieht sich bei allen Temperaturen, welche zwischen derjenigen, bei welcher die Oxydation beginnt (für Kupferdrehspähne unter 360°) und derjenigen, bei welcher die Dissociation des gebildeten Oxyds ungefähr $^1/_5$ des Atmosphärendrucks (d. h. den Druck des in der Luft enthaltenen Sauerstoffs) erreicht, liegt. Oberhalb dieser Temperatur zersetzt sich das gebildete Oxyd theilweise und bei der Schmelztemperatur des Goldes schmilzt das Gemenge von Oxyd und Oxydul. Die Zersetzung hört auf, wenn die veränderliche und abnehmende Tension des aus dem geschmolzenen Gemenge sich entwickelnden Sauerstoffs den Werth einer Fünftel-Atmosphäre erreicht. Die Zusammensetzung des Gemenges wird daher von der Versuchstemperatur abhängen. Es ist klar, dafs die directe Oxydation des Kupfers bei diesen hohen Temperaturen zu dem gleichen Endresultat führen wird. Man wird immer ein mit der Temperatur veränderliches Gemenge von Oxyd und Oxydul er-

(1) Ann. Phys. Beibl. 8, 802; Bull. Soc. Min. 1884, 139. — (2) Compt. rend. 99, 688.

halten. Umgekehrt wird das Erkalten des mehr oder wenigen
zersetzten Oxyds in der Luft seine Reoxydation herbeiführen,
wenn die Substanz hinreichend porös ist. Sie ist vollständig
wenn die Substanz fest geblieben war, dagegen nur auf eine
dünne Schicht der Oberfläche ausgedehnt, wenn die Mischung
geschmolzen war. Wenn man daher das *Kupfer* als Kupferoxyd
bestimmt, so darf man es nicht so stark erhitzen, dafs es schmilz
oder zusammenbackt. — Ist das Kupfer in grofsem Ueber-
schufs gegen den Sauerstoff, wie z. B. bei der Darstellung de
Stickstoffs aus Luft, vorhanden, so wird, wenn man unter Roth-
gluth operirt, bei dieser Temperatur unzersetzbares Kupferoxyd
gebildet. Erhitzt man jedoch stärker, so dafs das Kupferoxyd
schon merkbar zersetzt wird, so schwärzt sich das Kupfer nu
noch am Eintritt der Röhre, dem relativ kälteren Theil der-
selben, geht jedoch an den heifseren Stellen in Oxydul über
Ein Gemenge von Kupfer und Kupferoxyd kann bei einer Tem-
peratur nicht existiren, bei welcher sich das Kupferoxyd zu zer-
setzen beginnt. Ein dritter Fall ist noch zu untersuchen, näm-
lich der, bei welchem die Menge des Sauerstoffs nicht genügt
um reines Oxyd, aber doch hinreicht, um eine Mischung von
Oxydul und Oxyd zu bilden. Dieser Fall steht in genauem
Zusammenhang mit Ihrer Mittheilung über das Verhalten
eines theilweise zersetzten Kupferoxyds beim Erhitzen (1)
Man erhält, wenn die Oxyde nicht geschmolzen werden, nie-
mals ein inniges Gemenge von Kupferoxyd und -oxydul, son-
dern die beiden Oxyde bleiben getrennt und der Sauerstoff
welcher bei höheren Temperaturen in Berührung mit ihnen sich
befand, wird vollständig beim Erkalten wieder absorbirt. Da
Kupferoxydul absorbirt den Sauerstoff sogar leichter und be
niederer Temperatur als das metallische Kupfer. Man kann au
diese Weise mit einfachen Mitteln ein Vacuum darstellen, durch
welches ein elektrischer Funke nicht mehr hindurchschlägt und
somit einen Grad von Verdünnung erreichen, wie es sonst nur
durch complicirtere Vorgänge hergestellt werden kann.

Dieselben (2) haben durch Messung der Dissociations

(1) Siehe die folgende Mittheilung. — (2) Compt. rend. [illegible], 583.

spannung des *Kupferoxyds* nachzuweisen versucht, ob das durch Weißglühen entstehende Oxyd $Cu_6O_8$ oder $Cu_6O_4$ eine bestimmte intermediäre Oxydationsstufe, oder nur ein Gemenge von Kupferoxydul mit Kupferoxyd darstelle. Wenn das Kupferoxyd, indem es sich zersetzt, eine bestimmte Verbindung, z. B. $Cu_6O_4$ giebt, so muſs sich nachweisen lassen, daſs das Kupferoxyd, auf passender Temperatur erhalten, eine constante *Dissociations*-spannung zeigt, so lange man ihm nicht $^1/_5$ seines Sauerstoffs entzogen hat. Angelangt bei diesem Grad der Zersetzung, wird man ein plötzliches Sinken der beobachteten Spannung wahrnehmen müssen. Es wird dann nicht mehr die Dissociationsspannung des Kupferoxyds, sondern die schwächere eines zwischen Kupferoxydul und -oxyd stehenden Oxyds auftreten. Wenn das Kupferoxyd sich jedoch in Kupferoxydul und Sauerstoff zerlegt, so daſs die den Formeln $Cu_6O_4$ und $Cu_6O_8$ entsprechenden Oxyde nur Gemenge des Oxyds mit Oxydul darstellen, so wird die Dissociationsspannung bis zu dem Augenblick constant bleiben, wo es die Hälfte des Sauerstoffs verloren haben wird. — Das Kupferoxyd beginnt im Vacuum erst bei Rothgluth Sauerstoff zu entwickeln. Bei der Schmelztemperatur des Silbers beträgt seine Tension 56 mm, von diesem Moment an vermehrt sich dieselbe sehr rasch und bei der Schmelztemperatur des Goldes erreicht dieselbe einen Werth von etwa 1000 mm, wonach das Kupferoxyd zu schmelzen beginnt. Die Versuche wurden in einer Porcellanröhre mit einem Platinschiffchen, oder bei höheren Temperaturen mit einem Platinapparat in Form eines Thermometers, dessen Kugel das Kupferoxyd aufnahm, ausgeführt. Unterhalb der Schmelztemperatur des Kupferoxyds nimmt bei constanter Temperatur die Dissociationsspannung immer einen constanten Werth an, wenn nur die in dem Oxyd zurückbleibende Sauerstoffmenge ein klein wenig gröſser ist, als der Formel des Oxyduls entspricht. Es läſst sich somit die Hälfte des Sauerstoffs ohne Aenderung des Drucks wegnehmen, woraus geschlossen werden muſs, daſs unter den angegebenen Bedingungen Zersetzung in Oxydul und Sauerstoff stattfindet. Diese Zersetzung ergiebt sich auch aus dem Aussehen des im

Schiffchen zurückbleibenden Oxyds, das mehr oder wen
die schöne rothe Farbe des Kupferoxyduls besitzt. Diesel
Erscheinungen treten auch ein, wenn man das reine Kup
oxyd durch ein solches ersetzt, welches theilweise durch Schm
zung zersetzt war. Das geschmolzene Gemenge der bei
Oxyde hat somit seine Verbindung nicht bewahren können,
ist einfach ein inniges Gemenge, in welchem jedes Oxyd s
besonderen Eigenschaften zeigt. Steigert man die Tem
ratur bis zur Schmelzung des Kupferoxyds, so tritt bei c
stanter Temperatur eine ziemlich rasche Gasentwicklung
welche aufhört, sobald die Spannung einen bestimmten W
erreicht hat. Aber diese Spannung wechselt mit dem Zust
der Zersetzung des Oxyds, sie vermindert sich rasch, wenn r
den Sauerstoff wegnimmt und der Rückstand sich der Zusamm
setzung des Suboxyds ($Cu_4O_3$) nähert. Diese Art der Aen
rung im Druck des Sauerstoffs scheint, nebenbei bemerkt,
der Erscheinung zu nähern, welche man bei der Auflösung ei
Gases in einer Flüssigkeit beobachtet. Läfst man nun, na
dem ein Theil des Kupferoxyds zersetzt ist, die Dissociati
röhre langsam erkalten, so vermindert sich zunächst die Sp
nung des Sauerstoffs bis zu dem Augenblick, wo das Ersta
der gemischten Oxyde beginnt. Der Druck steigert sich pl
lich, erreicht bald sein Maximum und nimmt von da an
fortschreitender Erkaltung regelmäfsig bis zum Verschwin
ab. So war bei einem Ihrer Versuche der Druck auf 90
zurückgegangen, steigerte sich im Augenblick der Zustandsän
rung plötzlich auf 250 mm und nahm dann regelmäfsig
Diese Resultate erklären sich leicht, wenn man annimmt, c
die Lösung eines dissociirbaren Körpers in einer Flüssigk
welche unfähig ist, mit ihm eine chemische Verbindung ein
gehen, dennoch eine Verminderung der Dissociationspann
dieses Körpers bewirkt. Die *Dissociation*, in vieler Bezieh
mit der Erscheinung der Verdampfung zu vergleichen, näh
sich derselben durch dieses Verhalten noch mehr. Ein flü
tiges Liquidum, das man mit einer anderen Flüssigkeit mis
zeigt oft, ohne dafs eine chemische Verbindung stattfindet, e

viel geringere Dampfspannung, als wenn es für sich allein wäre. Diese Verminderung hängt von der Natur der Substanz und von seiner Menge ab, sie ist um so gröfser, je gröfser diese Menge ist, wie sich aus früheren Versuchen von Regnault über die Dampfspannungen von flüssigen Gemengen ergiebt. Man kann hier ebenso annehmen, dafs die Dissociationsspannung des Kupferoxyds, verflüssigt mit einer wachsenden Menge von Kupferoxydul, bei einer constanten Temperatur sich mit der Menge des beigemischten Kupferoxyduls vermindert. Wenn dann beim Erkalten das Erstarren eintritt, so hat man in dem Schiffchen ein inniges Gemenge der beiden festen Oxyde, welche, wie oben gezeigt wurde, keine Wirkung auf einander ausüben. Das schwarze Kupferoxyd erlangt dann seine sämmtlichen Eigenschaften, insbesondere die ihm eigenthümliche Dissociationsspannung wieder, wodurch sich die plötzliche Vermehrung des Drucks auf einfache und natürliche Weise erklärt.

E. J. Maumené (1) hält die Existenz von intermediären *Oxyden* des *Kupfers* aufrecht und sucht die von Debray und Joannis (oben) beobachteten Resultate, namentlich die plötzliche Sauerstoffentwickelung, dadurch zu erklären, dafs gemäfs den Gesetzen der „Theorie génerale" ein Theil des Kupferoxyds gezwungen wird, Sauerstoff abzugeben, um das normale Verhältnifs zwischen Kupferoxyd und Kupferoxydul : 72 (CuO) mit 40 $Cu_2O$, herzustellen.

G. Krüss (2) theilt im Anschlufs an die Beobachtungen von R. Haafs (3) einige Resultate über die höheren Sauerstoffverbindungen des *Kupfers* mit. Nach Thénard (4) wird frisch gefälltes *Kupferoxydhydrat* durch Wasserstoffhyperoxyd in einen olivengrünen Körper verwandelt, der fast doppelt soviel Sauerstoff enthält, als das Kupferoxyd. Nach W. Schmid (5) erfolgt die Bildung dieses Körpers nur, wenn das angewandte Cuprisulfat eisenhaltig war und H. Watts (6) vertritt die An-

(1) Compt. rend. 99, 757. — (2) Ber. 1884, 2593. — (3) Dieser Bericht S. 423. — (4) Gmelin's Handbuch 3, 605. — (5) JB. f. 1866, 259. — (6) Dictionary of chemistry 2, 71.

sicht, dafs dieser grüne Körper nur ein Gemisch von Kupfe
oxyd mit Wasserstoffhyperoxyd ist. Nach Swiontkowsk
und Weltzien (1) entspricht ein auf diese Weise erhalten
noch kieselsäurehaltiges braungrünes Oxyd der Zusammensetzun
$H_2CuO_3$. Wird Kupferhydroxyd mit Wasserstoffhyperoxyd b
0° geschüttelt, so färbt sich dasselbe, wenn auch langsam, o
venbraun, bei Gegenwart einer Spur Eisenhydroxyd geht d
Oxydation schneller von statten, was der sauerstoffübertragen
den Wirkung des letzteren zuzuschreiben ist. Bei reine
Kupferhydroxyd ist es schwer, die Umsetzung vollständig
machen. Es gelingt diefs jedoch, wenn man das Kupferox
mittelst Pressens durch ein Tuch in Wasser von 1° möglich
fein vertheilt und es dann mit überschüssigem Wassersto
hyperoxyd fünf Tage lang unter häufigem Schütteln in Berü
rung läfst, bis keine Kügelchen von Kupferhydroxyd mehr
erkennen sind. Der Niederschlag, der schliefslich eine kryst
linische Structur angenommen hat, wird bei 0° abfiltrirt, m
kaltem Wasser, dann mit Alkohol und Aether gewaschen u
letzterer im Vacuum bei gleicher Temperatur entfernt. Sei
Zusammensetzung ist dann $CuO_3H_2$. Feucht zersetzt sich de
selbe bei einer Temperatur über 6° leicht, trocken ist er jedo
sehr beständig und kann monatelang ohne Zersetzung au
bewahrt werden; er verändert bei 170° seine Farbe nicht, er
bei 180° zerfällt er in schwarzes Kupferoxyd. Danach schei
es auch wahrscheinlich, dafs die von Haass beobachteten Pe
oxyde des Zinks und Cadmiums Gemenge von $ZnO_2$ und Cd
mit ZnO resp. CdO sind, und dafs bei einer längeren Einwi
kungsdauer des Wasserstoffhyperoxyds die reinen Peroxyde e
halten werden können. Es ist ferner wahrscheinlich, dafs zw
schen dem Kupferoxyd und *Kupferperoxyd* noch ein inte
mediäres Oxyd existirt. — Behandelt man das Kupferhydrox
mit Wasserstoffhyperoxyd bei einer Temperatur von 7°,
erhält man einen grasgrünen Niederschlag, der jedoch weg
seiner grofsen Zersetzbarkeit nicht analysirt werden konnt

(1) JB. f. 1866, 258.

— Nach Chlodnew (1) und O. Löw (2) ist *Kupferoxyd* in concentrirter Kalilauge etwas löslich. Eine möglichst blaue Schmelze erhält man, wenn in 180 Thln. geschmolzenem Kalihydrat 2 g Kupferoxyd aufgelöst werden, was unter Aufwallen der Flüssigkeit geschieht. Löst man die Schmelze in Wasser von 18°, so erhält man eine blaue Flüssigkeit, welche sich zum kleineren Theil zersetzt und einen Niederschlag ausscheidet, der zum Theil aus Kupferoxyd, zum Theil aus einem gelben Körper besteht. Die blaue Lösung ist beim Kochen beständig, wird jedoch beim Schütteln mit Kupferoxyd oder Bleioxyd, oder auf Zusatz der Lösungen von Baryum-, Calcium-, Magnesium-, Aluminium-, Chrom-, Eisen-, Kobalt-, Nickel- u. s. w. Salzen entfärbt. Zink- und Quecksilberoxyd entfärben sie nicht. Löst man die blaue Schmelze in Wasser von 0°, so scheidet die blaue Flüssigkeit einen Niederschlag ab, der zuerst olivenbraun, dann rosenroth (3), hierauf bräunlichgelb, braunroth und schliefslich gelb wird, der ferner die Reactionen der höheren Oxyde zeigt und kein Kalium enthält. Dasselbe gelbe höhere Oxyd, wenn auch in äufserst geringer Menge, erhält man durch Schmelzen von fein vertheiltem Kupferoxyd mit Chlorkalium oder Chlornatrium unter Luftzutritt. Es sieht aus, wie der gelbe Niederschlag, den man nach Brodie (4) durch Natriumhyperoxyd in Kupfersalzlösungen erhält.

E. Jannettaz (5) beschrieb ein wasserhaltiges *Doppelsulfat des Kobalts* und *Kupfers*, $CuSO_4 . 2 CoSO_4 . 21 H_2O$. Es bildet würfelähnliche Krystalle des monoklinen Systems, welche ungemein stark trichroïtisch sind. Durch das eine Flächenpaar erscheinen sie Orange mit einem Stich ins Rothe; durch das zweite roth mit einem Stich ins Violette; durch das dritte violett mit Gelb gemischt.

(1) J. pr. Chem. [1] **28**, 217. — (2) JB. f. 1870, 353. — (3) Nach W. Crum (Ann. Chem. **55**, 213) und Krüger (Ann. Phys. [1] **62**, 445) die Farbe der sogenannten kupfers. Salze. — (4) JB. f. 1862, 115. — (5) Ann. phys. Beibl. **8**, 219 aus Bull. Soc. Min. **6**, 2.

Nach L. Balbiano (1) erhält man bei der Einwirku von Fluorkalium auf *Kupfersulfat* nicht Kupferfluorid, so dern Kupferoxyfluorid, entsprechend der Gleichung : 2 CuS $+ 2 KF + H_2O = CuF(OH) + CuK_2(SO_4)_2 + HF$. D *Kupferoxyfluorid* bildet ein völlig amorphes hellgrünes Pulv welches beim Glühen unter Entwicklung von Fluorwasserst größtentheils in Kupferoxyd verwandelt wird. Bei Anwendu von Kupferchlorid statt des Sulfats bildet sich derselbe Körp *Kupferfluorid* $CuF_2 . 2 H_2O$ erhält man beim Auflösen v Kupfercarbonat in wässeriger Flußsäure und Zusatz von A kohol als hellblaue krystallinische Verbindung, welche sich be Aufbewahren unter Freiwerden von Flußsäure in das Ox fluorid verwandelt. Das Fluorid wie das Oxyfluorid absorbir Ammoniak und gehen in eine dunkelblaue, sehr unbeständi Cuprammoniumverbindung $Cu(OH)F . 2 NH_3$ über. Letzte Verbindung erhält man auch bei der Einwirkung von Ammoni auf Kupfersiliciumfluorid $CuSiF_6 . 6 H_2O$ (2), entsprechend d Gleichung : $CuSiF_6 . 4 H_2O + 7 NH_3 = Cu(OH)F . 2 NH_3$ $5 NH_4F + SiO_3H_2$.

F. Raschig (3) hat die Einwirkung von *Kupferchlor* und *-chlorid auf Schwefelmetalle* näher untersucht und gefu den, daß eine Lösung von Kupferchlorür in Chlornatrium si mit *Eisensulfür*, *Kobaltsulfür*, *Zinksulfid*, *Cadmiumsulfid*, *Bl sulfid*, *Wismuthsulfid*, *Zinnsulfür* und *-sulfid* in die Chlori dieser Metalle und Kupfersulfür umsetzt, und daß verdünn Lösungen von Kupferchlorid mit denselben Schwefelmetall Kupfersulfid und Metallchloride bilden, ausgenommen beim *Zin sulfür*, welches Kupfersulfür und Zinnchlorid giebt. Das e standene Kupfersulfid resp. -sulfür wird durch das überschüss angewandte Kupferchlorid oxydirt, wobei das Kupfer stärk angegriffen wird als der Schwefel. Das gebildete Kupferchlor löst sich theils in dem Chlorid unter Braunfärbung auf, the

(1) Riv. chim. med. farm. **2**, 59; Gazz. chim. ital. **14**, 74; B (Ausz.) 1884, 564. — (2) Im Vacuum über Schwefelsäure oder bei 80 bis verliert es 2 Mol. Wasser. — (3) Ber. 1884, 697.

findet es sich im Niederschlag und schützt diesen vor der oxydirenden Wirkung des Chlorids. Sind dagegen Körper, welche wie Salzsäure oder Kochsalz das Kupferchlorür leicht lösen, vorhanden, so wird das durch den Niederschlag von Kupferchlorür nicht mehr geschützte Schwefelkupfer fast vollständig zu Kupferchlorür und Schwefelsäure oxydirt, nur ein Theil des Schwefels bleibt zurück. Das *Quecksilbersulfid* giebt mit Kupferchlorür ein gelbes Additionsproduct HgS . CuCl. Derselbe Körper entsteht auch neben dem schon bekannten *Quecksilbersulfochlorid* $2 HgS . HgCl_2$, wenn man eine verdünnte Kupferchloridlösung mit frisch gefälltem Schwefelquecksilber kocht. Mit concentrirter Kupferchloridlösung tritt auch hier fast vollständig Oxydation ein.

M. Traube (1) theilt Beobachtungen mit, welche die Existenz eines *Kupferjodids* $CuJ_2$ beweisen. Die Fällung des Kupferjodürs beim Zusammentreffen von Jodkalium und Kupfersulfat wird bei einem gewissen Grade der Verdünnung sehr langsam und findet bei grofser Verdünnung überhaupt nicht mehr statt. Bei 1procentiger Jodkaliumlösung erfolgt die Trübung erst in einigen Secunden, bei $^1/_2$ procentiger erst in etwa 10 Minuten und bei $^1/_4$procentiger findet sie überhaupt nicht mehr statt, doch tritt nach einer Stunde noch eine schwache Gelbfärbung ein, was auf eine Jodabscheidung hinweist. $^1/_{10}$ Procentige Jodkaliumlösung bleibt dauernd ungetrübt und giebt auch nach 24 Stunden mit Stärkekleister keine Jodreaction. Aber selbst eine Mischung concentrirter Lösungen, aus denen sich bereits Kupferjodür und Jod ausgeschieden hat, wird auf Zusatz einer genügenden Wassermenge unter Verschwinden des Jods und Jodürs wieder völlig klar. Das Kupferjodid, das im festen Zustande nicht existirt, kann sich in sehr verdünnten Lösungen unzersetzt erhalten. Eine concentrirte, schwach grünlich gefärbte Lösung von Kupferjodid erhält man, wenn man überschüssiges Kupferjodür mit Wasser und Jod in der Wärme digerirt, bis alles Jod gelöst ist, und dann soviel Wasser zu-

(1) Ber. 1884, 1064.

setzt, bis sie von Stärkekleister nicht mehr gebläut wird. I
abfiltrirte Kupferjodidlösung röthet Lackmus sehr schwach, w
beim Kochen zunächst nicht verändert, verliert aber beim E
dampfen Jod. Durch Silbernitrat wird sie zunächst nur op
sirend und scheidet erst nach mehreren Stunden einen gel
nösen Niederschlag ab. Die opalisirende Flüssigkeit wird a
sofort flockig gefällt, wenn man noch Ammoniak oder Salpet
säure zusetzt. Im Uebrigen zeigt die Lösung die Reaction
der Kupferoxydsalze. Sie bläut Stärkelösung nicht direct, w
aber auf Zusatz von Eisenvitriol und Wasserstoffhyperox
selbst wenn nur Spuren des letzteren vorhanden sind. Di
Bläuung tritt auch in sehr stark sauren Lösungen und we
die Kupferjodidlösung sehr verdünnt ist, ein. Dadurch unt
scheidet sich das Kupferjodid von andern löslichen Jodmetall
die in sauren Lösungen bei Anwesenheit sehr geringer Meng
von Wasserstoffhyperoxyd Stärkekleister nicht bläuen. Du
die Bildung des Kupferjodids erklärt sich auch der Einfluſs
Kupfervitriols bei der Reaction auf Wasserstoffhyperoxyd (si
den analytischen Theil dieses Berichts).

A. Guyard (1) beschreibt die Darstellung und Eig
schaften der von Ihm (2) erhaltenen Verbindung des *Jodsti
stoffs* mit *Kupferjodid* ausführlicher.

A. Ditte (3) hat die Einwirkung des *Schwefelkaliums*
*Kupfersulfid* näher untersucht. Bringt man einen frisch gefäll
Niederschlag von Kupfersulfid mit Schwefelkaliumlösung
sammen, so färbt sich dieselbe orangegelb und nach eini
Stunden ist der Niederschlag in Krystalle umgewandelt. D
selben sind je nach Umständen vier- oder achtseitig, wenn
sehr dünn sind, mit tiefrother Farbe durchscheinend, oder la
feine, sehr glänzende, grünlich schillernde Nädelchen. Ope
man bei der Siedetemperatur, so verwandelt sich das Met
sulfid fast augenblicklich in eine voluminöse verfilzte, aus s
feinen, bronzefarbig metallisch aussehenden Nädelchen bestehe

(1) Bull. soc. chim. [2] **41**, 16. — (2) JB. f. 1883, 311. — (3) Con
rend. **98**, 1429.

Masse, welche die ganze Flüssigkeit erfüllt. Sämmtliche Krystalle haben die gleiche Zusammensetzung $4\,Cu_2S.K_2S$. Ueberschreitet die Schwefelkaliumlösung nicht einen gewissen Concentrationsgrad, so verändert sich das amorphe Schwefelkupfer nicht. Die Einwirkung des Schwefelkaliums auf dasselbe ist von einer geringen Wärmeentwicklung begleitet; es ist leicht, hierbei die Zersetzung des Kupfersulfids in Kupfersulfür und Schwefel zu constatiren, indem die ursprünglich farblose Schwefelkaliumlösung nach der Behandlung mit Kupfersulfid orangeroth gefärbt ist und auf Zusatz von verdünnten Säuren einen starken Niederschlag von Schwefel giebt. Die Annahme, dafs das gefällte Schwefelkupfer aus einem Gemenge von Schwefel und Kupfersulfür bestehe, ist jedoch hierfür nicht zulässig, denn eine Schwefelkaliumlösung von solcher Stärke, dafs dadurch die Bildung der Krystalle nicht herbeigeführt wird, löst freien Schwefel vollständig auf unter Bildung von Polysulfuret, wirkt aber auf eine dem Schwefel entsprechende Menge von Schwefelkupfer gar nicht ein. Das *Doppelsulfid* $4\,Cu_2S.K_2S$ läfst sich auch mittelst metallischen Kupfers erhalten. Taucht man ein Kupferblech in eine concentrirte Lösung von Schwefelkalium, so bedeckt es sich nach einiger Zeit mit schönen glänzenden Nädelchen. Führt man diese Reaction im geschlossenen Gefäfs aus, so hört dieselbe nach einigen Tagen auf; sie ist abhängig von der kleinen Menge Sauerstoff, welche in der Flüssigkeit gelöst, oder in dem eingeschlossenen Luftraum enthalten ist. Es bildet sich zuerst Kupfersulfid und Kalihydrat, das erstere zersetzt sich mit dem Schwefelkalium in Kupfersulfür und Kaliumpolysulfuret. Ist aller Sauerstoff verschwunden, so hört die Reaction auf; das entstandene Polysulfuret wirkt aber noch auf das metallische Kupfer ein, es entsteht eine neue Menge des Doppelsulfids und wieder Einfach-Schwefelkalium, so dafs nach Beendigung der Reaction die Lösung wieder fast ganz farblos erscheint. Bei vollkommenem Abschlufs der Luft wirkt das Schwefelkalium gar nicht auf Kupfer ein. Ist die Lösung des Schwefelkaliums nicht stark genug, um die Zersetzung des Kupfersulfids herbeizuführen, so wird bei Zutritt der Luft

das Metall zwar auch angegriffen, aber es bedeckt sich
diesem Fall nur mit schwarzen Krystallschüppchen von Kup
sulfid CuS.

B. Raymann und K. Preis (1) machten genauere
gaben über die noch wenig untersuchten *Bromverbindungen*
*Zinns*. *Zinnbromür* $SnBr_2$ bildet sich beim Erhitzen von Z
in Bromwasserstoffgas; dicht hinter der erhitzten Stelle conc
sirt sich eine durchsichtige ölige Flüssigkeit, welche beim Erka
zu einer schwach durchscheinenden, etwas grau gefärbten M
erstarrt. Sie schmilzt bei 215,5°, hat das spec. Gewicht 5,117
17° in Terpentinöl bestimmt) und wird durch Wasser theilw
unter Abscheidung eines weifsen Oxybromids zersetzt.
einer concentrirten Lösung von Zinn in überschüssiger wäss
ger Bromwasserstoffsäure scheiden sich beim Erkalten farb
Nadeln oder dünnprismatische Krystalle eines wasserhalti
Zinndibromids aus und erst bei fortgesetztem Abdampfen
hält man schliefslich eine gallertartige Masse. Die Zusamm
setzung der Krystalle entspricht mehr der Formel $SnBr_2$.
als derjenigen mit $2 H_2O$. Mit Bromammonium erhält
feine farblose Nadeln eines *Ammoniumzinnbromids* $(NH_4)_2SnB$
$H_2O$. Aus einer gemischten Lösung von Zinndibromid
Chlorammonium schieden sich in der Winterkälte ziemlich gr
weifse, porcellanartige, prismatische (orthorhombisch a : b : c
0,69588 : 1 : 0,77240; beobachtete Flächen ∞P, ∞P∞, P
Krystalle $SnBr_2 . 2 NH_4Cl . H_2O$ ab, die sich in Wasser
unter theilweiser Zersetzung lösten. Wird mehr Zinnbro
verwendet, so erhält man ähnliche Krystalle, bei denen jed
im Chlorammonium ein Theil des Chlors durch Brom ers
ist. — *Zinntetrabromid* (2). Beim Erhitzen von Zinn mit ch
haltigem Brom erhält man ein Rohproduct, das nur theilw
erstarrt und bei 170° zu sieden beginnt. Die zwischen 170
196° übergehende Fraction scheidet nur wenig Krystallisirba
ab, während die von 198 bis 223° fast vollständig ersta

(1) Ann. Chem. **223**, 323. — (2) Vgl. Carnelly und Shea, JB.
1877, 278; f. 1878, 295.

Durch wiederholte Destillation der flüchtigsten Fraction läfst sich eine Flüssigkeit erhalten, die keine Krystalle mehr absondert. Sie stimmt in ihrem Verhalten und ihrer Zusammensetzung mit dem Ladenburg'schen (1) *Zinnchlorobromid* $SnClBr_3$ überein. Das reine Zinntetrabromid bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine weifse perlmutterglänzende Substanz, oder aus einer Lösung in Zinnchlorobromid abgeschieden grofse wasserklare Krystalle, deren Messung jedoch nicht möglich war. Noch schönere trockene Krystalle bilden sich durch freiwillige Sublimation des Tetrabromids in einem wohlverschlossenen, nur theilweise gefüllten Glasgefäfs. Es schmilzt bei 33° zu einer wasserhellen, stark lichtbrechenden Flüssigkeit, die erst nach einiger Zeit erstarrt; es siedet bei 203,3° (corrig.), sein spec. Gewicht ist 3,349 bei 35°, in kaltem Wasser löst es sich ohne sichtbare Zersetzung, beim Erwärmen scheidet sich Zinnoxyd ab. Jod und Schwefel lösen sich leicht darin auf. Durch Glühhitze wird es nur wenig zersetzt. Erwärmt absorbirt es energisch *Ammoniak* und verwandelt sich in eine weifse Substanz, welche unter Austritt von Ammoniak ein schwach gelbliches zusammenhängendes Sublimat $SnBr_4 . 2 NH_3$ liefert. Läfst man das Tetrabromid an der Luft liegen, oder übergiefst man es mit wenig Wasser, so zerfliefst es unter Wasseraufnahme und die Lösung giebt dann über Schwefelsäure farblose, stark glänzende, an der Luft schwach rauchende Krystalle $SnBr_4 . 4 H_2O$. — *Zinnbromid-Bromwasserstoff* $SnBr_6H_2 . 8 H_2O$ erhielten Sie bei der Einwirkung von Zinnbromid und Brom auf Alkohol in feinen farblosen Prismen oder Nadeln, welche an der Luft rasch zerfliefsen. Dieselbe Verbindung entsteht auch direct aus Zinntetrabromid und Bromwasserstoff. Von den Salzen dieser *Zinnbromidbromwasserstoffsäure* werden die der Alkalimetalle *Cäsium*, *Rubidium* und *Ammonium* als farblose krystallinische Niederschläge abgeschieden, wenn concentrirte Lösungen der betreffenden Alkalisalze mit Zinnbromidbromwasserstoff versetzt werden. Kaliumsalze werden nicht gefällt, übergiefst man jedoch festes Bromkalium mit

(1) JB. f. 1870, 360.

der Bromwasserstofflösung des Zinnbromids, so scheidet
das *Kaliumdoppelsalz* auch krystallinisch ab. *Zinnnatriumbr*
$SnBr_6Na_2 . 6 H_2O$ bildet ziemlich grofse farblose bis schwach
liche prismatische, in Wasser äufserst lösliche Krystalle. *Z*
*calciumbromid* $SnBr_6Ca . 6 H_2O$ ist eine farblose krystallini
aus feinen Nadeln bestehende, äufserst zerfliefsliche Salzma
*Zinnstrontiumbromid* $SnBr_6Sr . 6 H_2O$ eine krystallinische, sch
gelblich gefärbte hygroskopische Masse. *Zinnmagnesiumbr*
$SnBr_6Mg . 10 H_2O$ zeigt farblose bis schwach gelbliche dicke tafe
mige zerfliefsliche Krystalle; *Zinnmanganbromid* $SnBr_6Mn . 6$
grofse schwach gelbliche zerfliefsliche Krystalle; *Zinneisenbr*
$SnBr_6Fe . 6 H_2O$ körnige zerfliefsliche, grünlich bis gelblich
färbte Krystalle; *Zinnnickelbromid* $SnBr_6Ni . 8 H_2O$ apfelg
körnige zerfliefsliche Krystalle; *Zinnkobaltbromid* $SnBr$
$10 H_2O$ gelblichrothe tafelförmige Krystalle. — Schliefslich
schrieben Sie noch zwei *Zinnoxybromide*, die Sie in krys
sirter Form erhalten konnten. $Sn_3Br_6O . 12 H_2O$ bildete sich
einer Barynmzinnbromidlösung, als in dieselbe metallisches
gelegt wurde, in farblosen prismatischen Kryställchen und
der Mutterlauge wurden farblose feine Nädelchen von $Sn_3Br$
$10 H_2O$ abgeschieden.

Die im vorigen Jahresbericht (1) enthaltene Abhand
von A. Piccini über eine neue Reihe von *Titanverbindu*
findet sich auch an anderer Stelle (2).

F. C. Robinson und C. C. Hutchins (3) haben
sucht, durch Einwirkung von Natrium auf *Titantetrach*
$TiCl_4$ ein *Trichlorid* darzustellen. Der Versuch wurde in
zugeschmolzenen Röhre, welche im Wasserbad erhitzt w
ausgeführt. Nach etwa zehn Stunden hatten sich die Natr
stückchen mit einem schwarzen Ueberzug von metallis
Titan bekleidet. Bei einer Temperatur von 130° war die
wirkung viel rascher und bei 150° fand eine so heftige Rea
statt, dafs die Röhre zersprang. Die Natriumstückchen zei

(1) JB. f. 1883, 407. — (2) Gazz. chim. ital. 14, 38. — (3) Am.
J. 6, 74.

noch die ursprüngliche Form, enthielten aber nur noch einen kleinen Kern von Natrium, das Uebrige bestand aus einer dicken Kruste von metallischem Titan.

O. von der Pfordten (1) hat das dem Monooxyd des Titans, von welchem beständige Verbindungen noch nicht erhalten werden konnten, entsprechende *Titanmonosulfid* TiS, durch Reduction des schon lange bekannten Titandisulfids in trockenem und vollkommen sauerstofffreiem Wasserstoff dargestellt. Das neue Sulfid ist schwarz und unlöslich in Alkalien, auch löst es sich schwierig in Salpetersäure und Königswasser. Was das von Ebelmen (2) durch Reduction erhaltene *Titansesquioxyd* $Ti_2O_3$ anlangt, so konnte Er dieses nicht, beim Erhitzen der Titansäure in einem Platinrohr auf dem Verbrennungsofen im Wasserstoffstrom als Endproduct nur das tiefindigblaue Oxyd $Ti_3O_5$ erhalten. Dasselbe ist von Deville (3) durch Erhitzen im Salzsäurestrom krystallisirt dargestellt worden. Bei Seinen Versuchen im Wasserstoff erhielt Er es nur amorph, so dafs die Salzsäure wahrscheinlich nur als Krystallisationsmittel wirkte. Zur Erreichung einer noch weitergehenden Reduction ist, wie es scheint, eine sehr hohe Temperatur erforderlich. Er beschreibt ferner eine *gallertartige Modification der Titansäure* (4), welche man leicht erhalten kann, wenn man Titansäure mit Kaliumcarbonat schmilzt, die Schmelze bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction mit Wasser wäscht und dann die Masse mit wenig concentrirter (36 procentiger) Salzsäure versetzt, ohne zu erwärmen. Filtrirt man nun, so wird nach längerem Stehen die anfangs klare Flüssigkeit gelatinös und es scheidet sich allmählich eine Gallerte ab, die man vorsichtig mit Wasser auswaschen kann. Dieselbe ist weniger consistent als Kieselsäuregallerte; beim Kochen mit Wasser scheidet sie Metatitansäure ab.

(1) Ber. 1884, 727. — (2) JB. f. 1847 und 1848, 403. — (3) JB. f. 1861, 6. — (4) Vgl. Knop, JB. f. 1862, 713 und früher (1823) H. Rose, Gilb. Ann. 73, 75.

M. Grofsmann (1) hat die verschiedenen Methoden der deutschen Pharmacopöe, um ein *selen- und arsenfreies basische Wismuthnitrat* zu erhalten, vergleichend geprüft und hält di von Hager-Deschamps angegebene, nach welcher 10 Thle Wismuth in 40 Thln. erhitzter Salpetersäure gelöst, das Filtra in verdünnten Salmiakgeist eingetragen, das abgeschieden Wismuthoxyd, dem man durch Kochen mit Natronlauge noc Zink- und Bleioxyd entziehen kann, abfiltrirt und das ausge waschene Oxyd wieder in Salpetersäure gelöst werden, um durc Fällen mit Wasser das basische Nitrat zu geben: für die best um aus dem käuflichen Wismuth ein den Anforderungen de Pharmacopöe entsprechendes Präparat darzustellen.

C. Hoffmann (2) hat die durch Buchholz und Brande zuerst bekannt gewordene, dann von Stromeyer, Jaqueli und Fremy, besonders aber von Arppe, Heintz und Schra der (3) genauer studirte, *Wismuthsäure* einer eingehenden Unter suchung unterworfen. Seine Resultate lassen sich in Folgende zusammenfassen. Die höchste Oxydationsstufe des Wismuth die Wismuthsäure, ist nach der Formel $Bi_2O_5$ zusammengesetz Kaliververbindungen derselben entstehen, wenn Wismuthhyd oxyd in einer nicht zu concentrirten Kalilauge (bis zu 1,53 spec. Gewicht) vertheilt, in diese Mischung Chlor in der Kält eingeleitet und darauf nach Zusatz von Kalilauge bis zur alka lischen Reaction gekocht wird, wobei diese Operation mit de erhaltenen Wismuthverbindung wiederholt unter Anwendun neuer Mengen Kalilauge vorzunehmen ist. Die so entstehende *Kaliumbismuthate* sind nach der Formel $2\,BiO_3K \,.\, n\,Bi_2O_5$ zu sammengesetzt, von rothbrauner bis dunkelviolettbrauner Farb und um so kalireicher, je concentrirter die angewendete Kal lauge war. Durch siedendes Wasser gehen sie in heller au sehende kaliärmere Salze über. Bei wiederholtem Behande dieser Salze mit kohlensäurereichem Wasser entsteht eine he leberbraune, sehr kaliarme Verbindung der Wismuthsäure. Al diese Verbindungen sind wasserfrei; mit Essigsäure behande

(1) Arch. Pharm. [3] [illegible], 297. — (2) Ann. Chem. [illegible], 110. — (3) J. f. 1861, 269.

geben sie das orangefarbene *Bismuthylbismuthat* $Bi_4O_9$, mit verdünnter Salpetersäure gekocht das gelbbraune $Bi_4O_8$. Wendet man Wismuthhydrat und so starke Kalilauge an, dafs sie beim Erkalten krystallisirt, und leitet in die siedende Lösung das Chlor, so erhält man ockergelbe bis rothe basische Kaliwismuthoxydsalze der Wismuthsäure oder Kali-Bismuthyl-Bismuthate. Gleiche Verbindungen entstehen auch, wenn man krystallinisches Wismuthoxyd anwendet und in der Siedhitze Chlor einleitet. Das Wismuthoxyd wird also allmählich und unter gleichzeitiger Aufnahme von Kali in die höchste Oxydationsstufe verwandelt. Die zuerst entstehenden ockergelben und rothen Körper sind Zwischenverbindungen, welche auch bei wiederholter Behandlung mit neuer ebenso concentrirter Kalilauge und Chlor nicht höher oxydirt werden und in reine Kaliumbismuthate übergehen. Sie geben beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure das orangegelbe wasserhaltige Bismuthylbismuthat $Bi_2O_4 \cdot 2\,H_2O$ (das *Wismuthsuperoxydhydrat* von Heintz und Schrader).

A. Cavazzi (1) hat durch Einwirkung von *Phosphorwasserstoff* auf verdünnte *Wismuthchlorid*lösung einen schwarzen Körper erhalten, der nach dreitägigem Stehen über Schwefelsäure auf 210 Thle. Wismuth 24,07 Thle. Phosphor und 15,62 Thle. Chlor enthält. Das Wismuthchlorid absorbirt so viel Phosphorwasserstoff, als eine Verbindung von 1 At. Wismuth mit 1 At. Phosphor verlangt. Bei Gegenwart von conc. Salzsäure wird das Wismuthchlorid nicht gefällt; der Niederschlag tritt erst auf, wenn genügend Wasser zugesetzt wird. Der schwarze Körper ist übrigens schon ein Zersetzungsproduct und durch längeres Kochen läfst sich metallisches Wismuth erhalten, während der Phosphor zum gröfsten Theil als Phosphorsäure in Lösung geht, ein kleiner Theil auch als Phosphorwasserstoff entweicht. Beim Kochen mit sehr concentrirter Kalilauge bildet sich ebenfalls Wismuth, während Wasserstoff und Phosphorwasserstoff entweichen. Beim Erhitzen für sich entweicht Phosphor und das Chlor in Form von Wismuthchlorid. Concentrirte Schwefel-

(1) Gazz. chim. ital. **14**, 219; Ber. (Ausz.) 1884, 562.

säure und Salpetersäure wirken energisch unter Bildung vo Phosphorsäure, beziehungsweise Wismuthphosphat ein. Pho phorwasserstoff bei 100° mit festem Wismuthchlorid in Berül rung, giebt unter Salzsäureentwicklung einen schwarzen Körpe wahrscheinlich *Phosphorwismuth* BiP.

P. Fernandez (1) hat durch mehrstündiges Kochen vo reiner Vanadinsäure mit concentrirter Arsensäurelösung *Arse vanadinsäure* dargestellt. Aus der von der überschüssige Vanadinsäure abfiltrirten dunkelrothen Lösung scheiden sic nach starker Concentration goldgelbe, warzenförmig angeordne Krystalle von prachtvollem Glanz aus. Ihre Zusammensetzur entspricht der Formel $As_2O_5 . V_2O_5 . 11 H_2O$.

M. Websky (2) will in einem derben hellgelben, wesen lich aus zinkhaltigem Bleivanadat bestehenden, aus Cordob Laplata, stammendem Erz, die Anwesenheit eines neuen, de Vanadin verwandten Elements wahrgenommen haben, für welch Er den Namen *Idunium* vorschlägt. Legt man die durch Queck silbernitrat fixirte und durch Glühen isolirte rothe Metallsäu in Aetzammoniak, so löst sie sich unter anfänglicher Zurück lassung eines hochgelben Rückstandes auf, der allmählich Lösung übergeht. Die erste Fraction der Lösung enthält fa nur Vanadinsäure und läfst mit Schwefelammon versetzt schwar Flocken von Schwefelvanadium fallen. Die späteren Fraction geben mit Schwefelammonium purpurrothe Flocken. Veranla sung zur Entdeckung gaben ungewöhnliche Erscheinungen b einem für Chlorsilber gehaltenen Niederschlag, in welchem d Silbersalz der neuen Metallsäure nachgewiesen werden konnt Dieselbe zeichnet sich besonders durch die Widerstandsfähig keit ihres Silbersalzes aus, obwohl sie sonst im Allgemeinen bei analytischen Gang der Vanadinsäure ähnelt.

J. W. Clark (3) beschrieb die *Reinigung des Quecksilbe* durch Destillation im Vacuum mittelst eines auf dem Princ

(1) Ber. 1884, 1632; vgl. Gibbs, JB. f. 1883, 382. — (2) Berl. Ac Ber. 1884, 661. — (3) Phil. Mag. [5] 17, 24.

der Sprengel'schen Quecksilberluftpumpe basirten *Apparat*, dessen Details ohne Zeichnung nicht wieder zu geben sind.

M. Krouchkoll (1) theilte Versuche über die *Amalgamation von Platin, Aluminium und Eisen* mit. Taucht man eine mit kochender Salpetersäure gereinigte, mehreremal weifs geglühte Platinplatte in Quecksilber ein, so amalgamirt sie sich sehr vollständig; eine nicht gereinigte Platte amalgamirt sich nicht. An der Luft gereinigtes Aluminium amalgamirt sich beim Einsenken in Quecksilber nicht, wohl aber, wenn man es unter Quecksilber mit einem Messer abschabt. Eisen bleibt unverändert. Uebergiefst man Quecksilber mit schwach saurem Wasser, senkt in letzteres einen Aluminiumdraht und verbindet das Quecksilber und den Draht mit dem negativen Pol einer Säule von zwei Daniell, eine in das Wasser gesenkte Platinplatte mit dem positiven, so desoxydiren sich die Oberflächen des Drahtes und Quecksilbers, und senkt man jetzt den Draht in das Quecksilber, so benetzt er sich, was vorher nicht geschah und amalgamirt sich. Eisen amalgamirt sich in gleicher Weise, bei hinlänglicher Dauer steigt das Quecksilber an dem eingesenkten Draht in die Höhe. Dieses Amalgam hält sich besser als von Aluminium, doch oxydirt sich die Oberfläche auch allmählich. Die Metalle werden daher wahrscheinlich nur durch Unreinheit der Oberfläche an der Amalgamation verhindert.

E. Bourgoin (2) hat die Löslichkeit des *Quecksilberjodids* in Wasser und Alkohol bestimmt. 1 Liter Wasser von 17,5° löst 0,0403 g Quecksilberjodid. Diese Löslichkeit verdoppelt sich, wenn man dem Wasser 10 Proc. 90grädigen Alkohols zusetzt. 1 Liter Alkohol von 80° löst 2,857 g, 1 Liter absoluter Alkohol 11,86 g Quecksilberjodid.

A. Ditte (3) hat die Einwirkung des *Schwefelkaliums* auf *Quecksilbersulfid* näher untersucht. Bringt man gefälltes

(1) Ann. phys. Beibl. **8**, 655 aus Journ. de phys. [2] **3**, 139. — (2) Ann. chim. phys. [6] **3**, 429; Bull. soc. chim. [2] **42**, 620. — (3) Compt. rend. **98**, 1271, 1380.

Schwefelquecksilber mit einer concentrirten kalten Lösung vo
Schwefelkalium zusammen, so löst sich zunächst eine grofs
Menge darin auf, dann wandelt sich der Ueberschufs in schön
weifse durchsichtige und glänzende Nädelchen um, welche de
Zusammensetzung $HgS . K_2S . 7 H_2O$ entsprechen. Operirt ma
mit einer heifsen Lösung, so erhält man goldgelbe glänzend
Blättchen $HgS . K_2S . H_2O$. Die Bildung dieses *Doppelsulfid*
findet unter beträchtlicher Wärmeentwicklung statt. Läfst ma
in die concentrirte kalte Schwefelkaliumlösung gepulverte
Schwefelquecksilber hineinfallen, so verwandelt sich dieses sofor
in eine harte compacte Masse, die Lösung erhitzt sich star
und nach einiger Zeit hat sich das Metallsulfid gänzlich in di
weifsen Krystalle des Doppelsulfids verwandelt. Das letzter
löst sich ohne Zersetzung in concentrirten Lösungen de
Schwefelalkalien, von verdünnten Lösungen oder reinem Wasse
wird es dagegen sofort zerstört. Erhöhung der Temperatu
wirkt wie Zusatz von Wasser. Man sieht bald einen Nieder
schlag erscheinen, der um so reichlicher auftritt, je stärker ma
erhitzt. Der unter diesen Umständen erhaltene Niederschla
besteht nicht aus schwarzem amorphem Schwefelquecksilbe
sondern bildet schöne schwarze glänzende Nädelchen, welche of
in Gruppen vereinigt auftreten und noch Schwefelkalium ent
halten. Ihre Zusammensetzung ist $5 HgS . K_2S . 5 H_2O$. Si
läfst sich auch direct erhalten, wenn man überschüssiges Schwe
felquecksilber in die concentrirte Schwefelkaliumlösung einträg
Die Krystalle sind um so glänzender und gröfser, je langsame
sie sich bilden. In Wasser sind sie nicht merkbar löslich, wer
den aber von demselben zersetzt; beim Digeriren mit demselbe
verlieren sie bald ihren Glanz, zerbröckeln und zerfallen schliefs
lich ganz in amorphes Schwefelquecksilber. Die Bildung diese
Doppelsulfide ist somit von der Concentration und auch vo
der Temperatur abhängig: Bei einem bestimmten Concentra
tionsgrade bringt die Schwefelkaliumlösung noch keine Verän
derung des Schwefelquecksilbers hervor. Wird diese Concen
tration überschritten, so bilden sich die schwarzen und bei noc
stärkerer Concentration die weifsen Krystalle. Andererseit

kann man mit einer Schwefelkaliumlösung, welche nur wenig mehr Schwefelkalium enthält, als eine solche, in welcher die weifsen Krystalle sich zersetzen, durch Aenderung der Temperatur die schwarzen Krystalle hervorbringen. Die Gleichgewichtsbedingungen sind übrigens auch beeinflufst von der Menge des Schwefelquecksilbers, derart, dafs bei einem Ueberschufs von letzterem immer nur die schwarzen Krystalle entstehen. Unter gewissen Umständen lassen sich auch mehr oder weniger tiefroth gefärbte Krystalle erhalten. Nimmt man z. B. eine Mischung von 1000 Thln. Wasser, 428 Thln. Schwefelkalium und 547 Thln. Schwefelquecksilber und erhitzt dieselbe in einer Glasröhre über der Gaslampe, so beginnt dieselbe sich bei 35° zu trüben und schwarze Krystalle abzusetzen, deren Menge um so reichlicher wird, je mehr man die Temperatur steigert. Erhitzt man aber im Wasserbade, so erhält man feuerrothe Nadeln, gemengt mit schwarzen. Diese rothen Krystalle bilden sich häufig, wenn man vorsichtig erhitzt und ganz sicher, wenn man der Flüssigkeit eine Spur Zinnober hinzusetzt. In einer schwach erwärmten Lösung, welche noch keine Krystalle abgesetzt hat, kann man nach Belieben die schwarzen oder rothen Nädelchen erhalten, je nachdem man ein schwarzes Nädelchen oder etwas Zinnober hinzufügt. Die Nuance der rothen Krystalle wechselt von hell feuerroth bis tief zinnoberroth. Diese rothen Krystalle bilden sich auch freiwillig. Es sind hauptsächlich die an der Gefäfswand befindlichen und daher nicht von Flüssigkeit durchtränkten schwarzen Krystalle, welche sich in sternförmige Gruppen schön rother Formen umwandeln. Die rothen Krystalle halten sich in der Kälte und bei Gegenwart der alkalischen Flüssigkeit gut, aber in der Wärme sind sie nicht beständig; es genügt, sie mit der concentrirten Schwefelkaliumlösung zu kochen, um sie in schwarze Krystalle zu verwandeln. Ist die Schwefelkaliumlösung eine solche, dafs sie bei gewöhnlicher Temperatur nur eine kleine Menge des weifsen Doppelsulfids enthält, so ist die Erscheinung beim Kochen eine complicirtere. Es bildet sich dann nicht blofs die Verbindung $5 HgS . K_2S$, sondern unter theilweiser Zersetzung derselben

auch *Schwefelquecksilber*, das unter diesen Umständen krystalli
sirt. Sättigt man eine Schwefelkaliumlösung (100 Thle. Wasser
279 Thle Schwefelkalium?) mit Zinnober, so scheidet die klar
Lösung beim Erhitzen neben den schwarzen Nädelchen klein
hexagonale Blättchen oder kurze hahnenkammartig gruppirt
Prismen von reinem Schwefelquecksilber ab. Läfst man di
Lösung einige Zeit kochen, um sie zu concentriren, so ver
schwinden die letzteren Krystalle und es bleiben nur di
schwarzen Nadeln des Doppelsulfids $5\,HgS\,.\,K_2S$. Die gleich
Lösung auf dem Wasserbade erhitzt, giebt bald einen rothen
bald einen schwarzen Niederschlag, den ersteren immer bei Ge
genwart einer Spur Zinnober. Dieser Niederschlag gleicht, ab
gesehen von seiner Farbe, dem vorher beschriebenen gänzlich
Neben den langen feinen rothen Nadeln des Doppelsulfids finde
man rhomboïdale, durchsichtige rothe Blättchen von Schwefel
quecksilber. Diese letzteren bilden sich fast ausschliefslich i
einer Lösung von passender Concentration. Man kann somi
gleichzeitig Krystalle des Doppelsulfids $5\,HgS\,.\,K_2S$ und solch
von Schwefelquecksilber und zwar jeden dieser beiden Körpe
in zwei verschiedenen Formen erhalten; aber beide scheide
sich mit derselben Farbe ab; wenn der eine roth ist, ist es auc
der andere, oder beide sind schwarz. Die Kenntnifs diese
Thatsachen giebt uns Rechenschaft über den Vorgang bei de
fabrikmäfsigen Darstellung des *Zinnobers*. Es bildet sich zu
nächst eine gewisse Menge des Doppelsulfids $5\,HgS,\ K_2S$, wel
ches, da die Temperatur nicht unverändert bleibt, sich zum
Theil in krystallisirtes rothes Schwefelquecksilber zersetzt. Er
kaltet die Lösung wieder etwas, so wird von dem amorphe
Schwefelquecksilber abermals etwas aufgelöst, es entsteht ein
neue Menge des Doppelsulfids, das bei geringer Erhöhung de
Temperatur aufs Neue Zinnober abscheidet, und so geht de
Procefs fort, bis alles amorphe gefällte Schwefelquecksilber i
krystallisirten rothen Zinnober umgewandelt ist. Mit Hülf
des Schwefelkaliums kann man auf nassem Wege viel reiner
Zinnoberkrystalle erhalten, als auf trockenem möglich ist, da i
letzterem Falle das Product stets metallisches Quecksilber ent

hält. Zu diesem Zweck braucht man nur einen Ueberschufs von Zinnober zu einer Schwefelkaliumlösung hinzuzusetzen, welche nicht concentrirt genug ist, um die Krystalle des Doppelsulfids zu bilden und das Ganze in einem verschlossenen Gefäfs bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst zu überlassen. Die Schwankungen der Temperatur zwischen Tag und Nacht reichen hin, um abwechselnd Lösung und Wiederausscheidung des Metallsulfids zu veranlassen. Die zuerst mikroskopischen Krystalle werden allmählich gröfser und nach kürzerer oder längerer Zeit ist der Niederschlag in schöne zinnoberrothe glänzende Krystalle umgewandelt, welche man sehr leicht von der alkalischen Flüssigkeit trennen kann.

L. Troost (1) hat Versuche über die *Durchlässigkeit des Silbers für Sauerstoff* mitgetheilt. Platin und Eisen lassen bekanntlich bei lebhafter Rothgluth Wasserstoff hindurch, was mit der Fähigkeit des Wasserstoffs, sich in diesen Metallen aufzulösen oder mit ihnen unbeständige, leicht dissociirbare Verbindungen zu bilden, in Zusammenhang gebracht werden kann. Das geschmolzene Silber, welches Sauerstoff aufgelöst hat, entwickelt nicht alles aufgenommene Gas beim Erstarren. Der Gedanke lag daher nahe, dafs das feste Silber bei genügend hoher Temperatur für den Sauerstoff ebenso permeabel sein müsse, wie Platin und Eisen für Wasserstoff. Zum Nachweis dieser Durchlässigkeit wurde ein Rohr von reinem Silber (1 cm innerer Durchmesser bei 1 mm Wandstärke) in eine eiserne, innen mit einem Platincylinder ausgekleideten Muffel, auf eine Länge von 10 cm im Cadmiumdampf erhitzt. Durch die Muffel liefs Er einen langsamen Strom Sauerstoff hindurchtreten. Die Aufsenfläche des Silberrohrs war somit vom Sauerstoff umspült, während sein Inneres mittelst einer Sprengel'schen Pumpe luftleer gemacht wurde. Sobald das Silber auf die Temperatur des siedenden Cadmiums gebracht ist, beobachtet man, dafs Sauerstoff langsam durch die Rohrwandung hindurchgeht. In einer Stunde wurden auf diese Weise 6,1 ccm dieses Gases

(1) Compt. rend. 98, 1427; J. pr. Chem. [2] 30, 134 (Ausz.).

gesammelt, was auf 1 qm Wandfläche 1700 ccm Sauersto
beträgt. Ersetzt man den Sauerstoff durch *Luft*, so wird eben
falls das Durchgehen von Sauerstoff, dem nur eine Spur vo
Stickstoff beigemengt ist, beobachtet. Die Geschwindigke
des Durchgangs ist natürlich langsamer (3,2 ccm in der Stund
oder 890 ccm für 1 qm). Bei Anwendung eines Silberrohr
von einer nur halb so grofsen Wandstärke gingen 12 ccm i
der Stunde oder 3330 ccm für 1 qm bei reinem Sauerstoff, ode
5,9 = 1640 ccm für 1 qm bei gewöhnlicher Luft hindurch
Für den Durchgang des Sauerstoffs braucht die Röhre nich
luftleer zu sein, es genügt, wenn man im Innern derselbe
einen langsamen Strom eines anderen leicht entfernbaren Gase
z. B. Kohlensäure, circuliren läfst. Unter diesen Bedingunge
wurden 3 ccm in der Stunde = 835 ccm für 1 qm beziehungs
weise 2,3 ccm = 640 ccm für 1 qm Sauerstoff erhalten, j
nachdem das äufsere Gas aus reinem Sauerstoff oder atmosphä
rischer Luft bestand. Andere Gase, wie Kohlensäure, Kohlen
oxyd, Stickstoff, werden von dem erhitzten Silber nur in ge
ringer Menge hindurchgelassen. Er hält es für möglich, mittels
eines geeigneten Apparates den *Sauerstoff* im reinen Zustand
aus der atmosphärischen *Luft* zu gewinnen.

J. D. Bruce (1) hat versucht, ob nicht durch Fälle
von Silbersalzen mit Alkalihydraten bei sehr niedriger Tem
peratur *Silberhydroxyd* erhalten werden könne. Zu diesen
Zweck wurden alkoholische Lösungen von Silbernitrat und Kali
hydrat mittelst einer Kältemischung von Schnee und Salzsäur
abgekühlt und dann zusammengebracht. Während der bei ge
wöhnlicher Temperatur entstehende Niederschlag die bekannt
braune Farbe des Silberoxyds besafs, wurden die bei niedere
Temperatur entstehenden Niederschläge immer heller und flocki
ger und bei einer Temperatur von unter — 40° konnte ein rei
weifser flockiger Niederschlag erhalten werden, der jedoch i
dem Mafse, als die Temperatur wieder zu steigen begann, sich

(1) Chem. News 50, 208.

dunkler färbte und den Analogieen mit Kupfer-, Blei- u. s. w. Salzen entsprechend, wahrscheinlich aus Silberhydrat bestand.

J. M. Cabell (1) hat die *Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf metallisches Silber* näher untersucht und gefunden, dafs, bei absolutem Ausschlufs von Feuchtigkeit, Silber den Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu zersetzen vermag.

A. Reychler (2) hat in Fortsetzung Seiner (3) Untersuchungen über Silberammoniakverbindungen *Ammoniak auf Silberphosphat* einwirken lassen, aber ebenso wenig wie Terreil (4) durch Verdunsten einer mit Silberphosphat gesättigten Ammoniaklösung ein constantes Product erzielen können. Giefst man jedoch eine solche Lösung in Alkohol, so fällt ein weifser Niederschlag heraus, der äufserst unbeständig ist und an der Luft beim Auswaschen Ammoniak abgiebt, so dafs eine Analyse unmöglich wird. Beim Ueberleiten von trockenem Ammoniak über gewogenes Silberphosphat, bis keine Gewichtszunahme mehr stattfand, waren auf 1 Mol. $Ag_3PO_4$ 3 bis 4 Mol. Ammoniak hinzugekommen und die Farbe des Products zeigte nur noch einen Stich ins Gelbliche, so dafs Er geneigt ist, als Zusammensetzung der weifsen Verbindung $PO_4Ag_3 . 4NH_3$ anzunehmen. — Ueber die Einwirkung von Aldehyd, Jodmethyl und Jodäthyl auf Ammoniaksilbernitrat, sowie über die Ammoniakverbindungen einiger organischer Silbersalze vgl. den Bericht über organische Chemie. — Derselbe (5) hat ferner in Seiner Habilitationsschrift Seine (6) Untersuchungen über ammoniakalische Silberverbindungen ausführlich zusammengestellt.

O. Widmann (7) bemerkt dazu, dafs Er schon vor 10 Jahren (8) krystallisirtes *ammoniakalisches Silberphosphat*

(1) Chem. News 50, 208. — (2) Ber. 1884, 1840. — (3) JB. f. 1883, 419 ff. — (4) Dieser JB. S. 451. — (5) Les Derivés ammoniacaux des sels d'argent. Thèse pres. p. obtenir l'agrégation à la Faculté des Sciences. Université libre de Bruxelles. — (6) JB. f. 1883, 419. — (7) Ber. 1884, 2284. — (8) Die Abhandlung ist veröffentlicht in Oefers. of Kongl. Vet. Akad. Förhandlingar. Stockholm 1874, Nr. 4, S. 41, aber in keiner andern Sprache referirt worden.

dadurch erhalten habe, dafs Er eine Lösung von Silberphospha
in Ammoniak in einem Exsiccator mit gebranntem Kalk, dem
etwas Chlorammonium beigemengt war, verdunsten liefs. Nach
genügender Concentration krystallisirt die Verbindung in klaren
farblosen prismatischen Nadeln, die vollkommen dem von Ihm
früher (1) dargestellten Ammoniaksilberarseniat gleichen. Die
Zusammensetzung entspricht der Formel $Ag_3PO_4 . 4NH_3$ und
die Verbindung ist unzweifelhaft ein *Silberdiammoniumphosphat*
$(AgNH_3NH_3O)_2(AgO)PO$. An der Luft färben sich die Kry-
stalle bald gelb und im Exsiccator über Schwefelsäure entweicht
alles Ammoniak. Auch auf trockenes Silberphosphat liefs Er
Ammoniak einwirken und beobachtete dabei eine Gewichtszu-
nahme von 3 Mol. Ammoniak auf 1 Mol. Silberphosphat.

Terreil (2) hat *Silberchloridammoniak* und *Silberjodid-
ammoniak* durch Erhitzen der amorphen Verbindungen mit einer
gesättigten Ammoniaklösung im zugeschmolzenen Rohr im Was-
serbade krystallisirt dargestellt. Ersteres bildet lange flache, aus
zusammengehäuften Nadeln bestehende Prismen, welche an der
Luft rasch Ammoniak verlieren, sich am Lichte schwärzen und
sich in glimmerartige mikroskopische, sehr zerbrechliche Blätt-
chen verwandeln. Wasser zersetzt sie und macht sie undurch-
sichtig. Die Zusammensetzung des krystallisirten Chlorsilber-
ammoniaks ist $AgCl . 2 NH_3$. Das mit Ammoniak gesättigte Sil-
berjodid löst sich unter denselben Bedingungen, nur in geringer
Menge, in Ammoniakflüssigkeit auf. Die Flüssigkeit scheidet
beim Erkalten sehr feine glimmerartige Blättchen ab, welche ur-
sprünglich weifs sind, am Licht sich aber sehr rasch violett färben,
während der amorph gebliebene Theil unbestimmt lange weifs
bleibt. An der Luft verlieren die Blättchen Ammoniak und
werden gelb, unter dem Mikroskop erscheinen sie in achtseitigen
Tafeln; ihre Zusammensetzung entspricht der Formel AgJ.
$2 NH_3$. Als Er auf dieselbe Weise *Bromsilber-Ammoniak* dar-
stellen wollte, beobachtete Er, dafs, als das Wasserbad zu sieden

(1) JB. f. 1878, 290. — (2) Compt. rend. 98, 1279; Bull. soc. chim.
[2] 41, 597.

anfing, das amorphe Bromsilber schmolz und nach kurzer Zeit eine heftige Explosion erfolgte. — Läfst man unter denselben Bedingungen Ammoniak auf mit Ammoniakgas gesättigtes *Silberphosphat* einwirken, so löst es sich rasch auf; die Flüssigkeit färbt sich jedoch rasch braun und es scheidet sich ein braunschwarzer Körper ab, welcher aus Stickstoffsilber zu bestehen scheint (vgl. S. 449).

Mallard und Le Chatellier (1) haben Ihre (2) Untersuchungen über die Umwandlung der Modificationen des *Jodsilbers* fortgesetzt. Die Umwandlung aus der hexagonalen Modification in die quadratische ist von einer Wärmeabsorption von 6,8 cal für die Gewichtseinheit begleitet, aufserdem hat Rodwell (3) gezeigt, dafs hierbei eine Contraction um 0,0157 stattfindet. Das Phänomen ist daher analog der Zustandsänderung des Eises bei 0°, welche auch von einer Contraction des Volumens begleitet ist. Der Schlufs lag daher nahe, dafs eine Erhöhung des Drucks die Umwandlungstemperatur des Jodürs erniedrige, wie ja bekanntlich unter diesen Umständen der Schmelzp. des Eises sich auch erniedrigt. Sie haben diese Versuche ausgeführt und gefunden, dafs es unter einem Druck von 2475 kg pro qcm und höheren schon bei 20° in der quadratischen Modification auftritt, während es unter niederen Drucken bei derselben Temperatur die hexagonale Form besitzt. Die unter diesem hohen Druck die Umwandlung begleitende Contraction beträgt nach Ihnen 0,16, ist also über zehnmal gröfser, als sie von Rodwell bei 146° und gewöhnlichem Atmosphärendruck gefunden wurde. Worauf diese beträchtliche Abweichung zurückzuführen ist, haben Sie noch nicht zu erklären vermocht.

L. Lindet (4) hat krystallisirte Verbindungen der *Goldchloride mit den Chloriden des Phosphors* dargestellt. Das Goldchlorür AuCl, welches bis jetzt nicht krystallisirt, sondern nur als Dissociationsproduct des Trichlorids bekannt ist, löst

(1) Compt. rend. **99**, 157. — (2) JB. f. 1883, 8. — (3) JB. f. 1876, 76. — (4) Compt. rend. **98**, 1382; Bull. soc. chim. [2] **42**, 70; J. pr. Chem. [2] **29**, 136 (Ausz.).

sich in überschüssigem Phosphortrichlorid beim Erhitzen in zu
schmolzenen Röhren bei 110 bis 120° auf und nach dem Erka
scheidet sich die *Verbindung* $AuCl.PCl_3$ in farblosen schi
Prismen von mehreren Centimeter Länge aus. Sie löst sich
15° in circa 100 Thln., bei 120° in circa 8 Thln. Phospho
chlorid, ist weder schmelzbar noch flüchtig und zersetzt
bei höherer Temperatur unter Entwicklung von Phospho
chlorid und Hinterlassung eines complicirt zusammengesetz
noch nicht näher untersuchten Products. Mit Wasser zers
es sich rasch in phosphorige Säure und metallisches Gold, C
oder Phosphorpentachlorid verwandeln es in eine Doppel
bindung des *Goldtrichlorids mit Phosphorpentachlorid* Au
$PCl_5$. Der gleiche Körper bildet sich bei der Einwirkung
Phosphorpentachlorids auf Goldchlorid, es ist jedoch einfac
das Goldmonochlorid (1 Mol.) mit einer Lösung von Phosp
pentachlorid (2 Mol.) in Phosphortrichlorid in zugeschmolze
Röhren bei 120 bis 130° zu behandeln. Nach einigen Stun
ist die Reaction beendet und das Phosphortrichlorid ist
citronengelben mikroskopischen Nadeln der neuen Verbind
erfüllt. Diese Doppelverbindung ist unlöslich in Phospho
chlorid. Gegen 120° zersetzt sie sich in ihre Componen
Phosphorpentachlorid und Goldtrichlorid. Mit Wasser giebt
verschiedene Producte, welche noch nicht näher untersucht s
Die beiden Verbindungen entstehen neben einander, wenn
*Goldtrichlorid* mit Phosphorpentachlorid, oder *Gold* mit P
phorpentachlorid erhitzt. Erhitzt man Gold mit Phospho
chlorid in geschmolzenen Röhren bei 180 bis 200°, so bildet
Goldtrichlorid und Phosphor.

P. Schottländer (1) hat noch einige neue Derivate
von Ihm (2) beschriebenen *Salpetersäure-Goldtrioxydnitrats*
her untersucht. Zur Darstellung des Salpetersäuregoldnit
eignet sich Goldhydroxyd von beliebiger Herkunft, falls dass
nur gehörig trocken und in der amorphen Modification mögli
fein gepulvert ist. Man löst dasselbe am besten durch an

(1) Inauguraldissertation. Würzburg 1884. — (2) JB. f. 1883, 425.

tende Digestion bei 70 bis 80° in 3 Thln. Salpetersäure von 96 bis 97 Proc. $HNO_3$. Es krystallisirt in Octaëdern, welche durch die Basisfläche abgestumpft sind und welche bei einer nur in schwieriger Weise ausführbaren Messung P : P (Polkanten) circa 111 bis 113°, (Mittelkanten) 143 bis 148°, 0P : P 105 bis 110° ergeben. Das spec. Gewicht, mittelst des Paalzow'schen Volumenometers bestimmt, ergab 2,84. Die Bestimmungen der Löslichkeit in Salpetersäure ergaben folgendes Resultat. Die Löslichkeit wächst stetig mit steigender Temperatur, sie erreicht bei einer gewissen Concentration der Salpetersäure ein Minimum, so dafs das Salz sowohl in stärkerer als auch in schwächerer Salpetersäure bedeutend löslicher ist. Dieses Minimum wird bei um so höherer Concentration der Säure erreicht, je höher die Temperatur ist. Er hat ferner Versuche angestellt, um die Wassermenge zu ermitteln, welche eben zur Abscheidung von *Goldoxydhydrat* erforderlich ist, und gefunden, dafs das erforderliche Quantum Wasser abhängig ist von der Temperatur, von der Dauer der Einwirkung und von der relativen Menge des Salpetersäurehydrats gegenüber der Goldsalzmenge. Zunächst scheint die Wassermenge, welche zur Zersetzung nothwendig ist, unter sonstigen gleichen Bedingungen, proportional der vorhandenen Salpetersäure, bei steigenden Mengen der letzteren aber in immer stärkerem Mafse zu wachsen. Das Salpetersäuregoldnitrat bildet mit den leicht löslichen Nitraten einwerthiger Metalle zwei Reihen von Doppelsalzen, normale $RAu(NO_3)_4$ und saure $HR_2Au(NO_3)_6$. Nur das Natriumnitrat, obwohl keineswegs schwer löslich, ist nicht fähig ein Doppelsalz zu bilden, und ebensowenig gelang die Darstellung eines solchen mit den leicht löslichen Nitraten des Magnesiums, Zinks, Nickels, Mangans. Bezüglich des schon früher (1) beschriebenen *sauren Kaliumsalzes* $HK_2Au(NO_3)_6$ berichtigt Er einen Irrthum der dort angegebenen Gewichtsverhältnisse. Das *normale Kaliumsalz* $KAu(NO_3)_4$ bildet sich stets, wenn gleiche Mol. Salpetersäuregoldnitrat und Kaliumnitrat in möglichst wenig stärkster Salpetersäure in der

(1) JB. f. 1883, 433.

Wärme gelöst werden. Beim Erkalten oder Verdunsten ü
Aetzkalk schiefst das Salz in goldgelben, stark glänzenden rh
boëdrischen Krystallen an. Das Entstehen der beiden Salze
nicht nur von dem Verhältnifs des Kaliumnitrats zum Golds
sondern auch von der Concentration der Salpetersäure abhän
Mit einer Säure von 1,4 spec. Gewicht entsteht auch bei weni
als 2 Mol. $KNO_3$ das saure Salz, während bei einer Säure
1,5 spec. Gewicht wenigstens 5 Mol. des Kaliumnitrats er
derlich sind. Löst man reine Krystalle des sauren Salzes in
stärkeren Salpetersäure auf, so entstehen beim Erkalten in
mediäre Salze, z. B. $2[KAu(NO_3)_4].HK_2Au(NO_3)_6$, vierse
mikroskopische Prismen. *Normales Rubidiumsalz* RbAu(N
bildet sich unter gleichen Verhältnissen wie das Kaliumsalz
zeigt durchsichtige gelbe flächenreiche Krystalle. *Saures*
*bidiumsalz* $HRb_2Au(NO_3)_6$ krystallisirt aus einer Flüssigkeit
einem Molekularverhältnifs von 1 $Au(NO_3)_3$ : 2 $RbNO_3$ in hellg
dünne rhombische hexagonale oder octogonale Blättchen.
*normale Thalliumsalz* $TlAu(NO_3)_4$ bildet kleine gelbe sechsse
Prismen, oder grünlichgelbe kurze säulenförmige Krystalle. L
man einen grofsen Ueberschufs von Thalliumnitrat auf Goldni
einwirken, so wird dieses entsprechend der Gleichung: 3 Tl
$+ 2Au(NO_3)_3 = Au_2 + 3Tl(NO_3)_3$ reducirt. Wegen di
Umsetzung ist daher auch die Darstellung eines sauren Sa
nicht möglich, dagegen wird beim Versetzen der thalliumtrio
haltigen Goldlösungen mit wenig Wasser die Bildung eines
gelben Niederschlages beobachtet, der sich als *basische*
petersäureverbindung der Trioxyde des Thalliums und Go
$6Au_2O_3.2Tl_2O_3.3N_2O_5.15H_2O$ erwies. Das *normale Ammon*
*salz* $NH_4Au(NO_3)_4$ zeigt sehr schöne, vollkommen durchsich
Prismen von sattgelber Farbe, ist äufserst zerfliefslich und ver
nifsmäfsig beständig. Das *saure Ammoniumsalz* $H(NH_4)_2Au(N$
bildet ziemlich grofse rhombische Tafeln oder perlmutterg
zende rhombische Blättchen von blafsgelber Farbe. Wenn
Lösung der beiden Ammoniumsalze in Salpetersäure längere
nahe auf 100° erhitzt wird, so nimmt sie eine braune Farbe
und beim Eindampfen erhält man unter schwacher Gasentw

lung eine schwarzbraune zähe Masse, welche mit Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht vermischt in eine hellockergelbe Substanz übergeht, die bei gewöhnlicher Temperatur in der Flüssigkeit unlöslich ist, bei 70 bis 80° sich dagegen mit gelbbrauner Farbe auflöst, während eine reichliche Menge von nahezu reinem Stickoxydulgas sich entwickelt. Die gelbe Substanz, durch Waschen mit rauchender Salpetersäure gereinigt, stellt nach dem Trocknen im Kalkexsiccator ein schweres bräunlichgelbes, leicht verstäubendes, an der Luft nicht zerfliefsliches Pulver vor und ist das *salpeters. Salz* einer *Goldbase*, welches bei Behandlung mit heifsem Wasser in Salpetersäure und ein gelbbraunes, der ursprünglichen Substanz sehr ähnliches Pulver von aufserordentlich explosivem Charakter zerlegt wird. Die ursprüngliche Substanz explodirt ebenfalls, jedoch erst bei viel höherer Temperatur. Gemäfs den analytischen Ergebnissen ist jenes Salz nach $Au_2N_2H_2O . 2 HNO_3$ zusammengesetzt. Es ist entweder das salpetersaure Salz einer Imidbase: *salpetersaures Diaurodiamin*, $O{=}Au_2{\equiv}(NH)_2 . 2 HNO_3$, oder einer Nitrilbase: *salpeters. Goldnitrid*, $2(Au{\equiv}N . HNO_3) . H_2O$ und der explosive Körper entweder $Au_2O(NH)_2$, oder reines *Goldnitrid*. Zur Erklärung der Bildung dieses Körpers kann man annehmen, dafs zuerst durch die Einwirkung von Wasser basisches Goldnitrat entsteht, das mit dem Ammoniumnitrat in Wechselwirkung tritt. Wird die schwarzbraune Lösung, aus welcher die obige Stickstoffverbindung gefällt wird, mit dem mehrfachen Volumen rauchender Salzsäure übergossen, so entsteht ein voluminöser gelbrother amorpher Niederschlag, der auf unglasirtem Porcellan getrocknet eine leicht lösliche Salzmasse vorstellt; durch Erhitzen auf 110° läfst sich daraus unter Wasserabscheidung ein kanariengelber unlöslicher Körper erhalten, in welchem das Vorhandensein einer chlorhaltigen Stickstoffverbindung der Goldes vermuthet werden kann.

M. Müller (1) hat eine ausführliche Abhandlung über den *Goldpurpur* mit eingehenden historischen Details und Literatur-

(1) J. pr. Chem. [2] 30, 252.

angaben veröffentlicht. Von der Ansicht ausgehend, der Gold-purpur verdanke die rothe Farbe dem dem Zinnoxyd beige-mengten äufserst fein vertheilten metallischen Gold, hat Er aus-gedehnte Versuche in der Richtung angestellt, mit Gold und den verschiedenartigsten andern Körpern dem Cassius'schen Purpur ähnliche Präparate darzustellen. Versetzt man in Wasser aufgeschlämmte Magnesia mit einer Goldchloridlösung und er-wärmt kurze Zeit bis nahe auf 100°, so wird alles Gold als Oxyd ausgefällt, und dasselbe resp. eine Verbindung des *Gold-oxyds* mit *Magnesia* lagert sich gleichmäfsig auf der über-schüssigen Magnesia ab, dieselbe schwach gelb färbend. Filtrirt man dieselbe ab und erhitzt sie im Platintiegel, so wird das Goldoxyd in Gold übergeführt, welches in zartester Vertheilung die Magnesiakörnchen umkleidet und dieselben roth färbt. Bei richtig gewählten Verhältnissen erhält man einen *Magnesia-goldpurpur* von einem Feuer, wie diefs die Zinngoldpurpur niemals zeigen. Er hat derartige Magnesiagoldpurpurverbin-dungen mit wechselndem Goldgehalt dargestellt. Dieselben haben folgendes Aussehen :

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 33,3 | Proc. | Gold | braunroth | 25 | Proc. | Gold | dunkelcarminroth |
| 20 | „ | „ | sattcarminroth | 10 | „ | „ | hellcarminroth |
| 5 | „ | „ | sehr sattes Roth | 3 | „ | „ | rosa |
| 1 | „ | „ | lichtrosa | 0,2 | „ | „ | zartes Rosa |
| 0,1 | „ | „ | noch deutlich wahrnehmbarer rother Schein. | | | | |

Wird die goldoxydhaltige Magnesia im Wasserstoff- oder Leucht-gasstrom geglüht, so erhält man Goldpurpure mit einer stark ins Violette spielenden Nüance. Erhitzt man die goldoxydhaltige Magnesia in einer Muffel, so findet auch zuerst die Entwick-lung der rothen Farbe statt, wird jedoch stärker erhitzt, so wird der Inhalt vollkommen weifs. Durch die erhöhte Tempe-ratur hat sich das Gold zu compacteren Theilchen zusammen-gezogen, wodurch die Bedingung der Rothfärbung aufgehoben wurde. Bei einem Versuch, einen *Kalkgoldpurpur* in derselben Weise darzustellen, ergab sich als Resultat, dafs ein 10 Proc. Gold haltiger Kalkpurpur an Intensität nur einem 1 Proc. Gold haltigem Magnesiapurpur gleich kam. Sehr schlechte Resultate

waren mit Baryt zu erzielen. Dagegen konnten mit schwefelsaurem Baryt, auf welchem man das Gold als Schwefelgold oder durch Reduction mit Oxalsäure oder Traubenzucker niedergeschlagen hatte, günstige Resultate erzielt werden und ebenso günstig fielen die Versuche mit Kalkphosphat aus. Auch mit kohlens. Kalk läfst sich ein Goldpurpur erzielen, und ebenso sind Zinkoxyd und Bleioxyd nach dem gleichen Verfahren durch Gold zu färben. Nicht sehr günstige Resultate wurden mit Kieselsäure erhalten. Am vortheilhaftesten erwies sich die Färbung der Thonerde. Fügt man zu einer Alaunlösung solange eine Lösung von kohlensaurem Kali, bis die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt und setzt dann Goldsolution hinzu und kocht, so resultirt ein gelb gefärbter Niederschlag, der beim Glühen violettroth, zuletzt rein roth wird. Da jedoch durch die ausgeschiedene Thonerde das Gold, nicht wie durch Magnesia, vollständig niedergeschlagen wird, so empfiehlt es sich, die Reduction des Goldes durch Traubenzucker in alkalischer Lösung vorzunehmen. Ein *Thonerdegoldpurpur* von 0,1 Proc. Gold ist so intensiv gefärbt, wie ein 0,5 Proc. Gold haltender Magnesiapurpur. Derselbe eignet sich vortrefflich zu Schmelzfarben. Er hat ferner versucht, die Zinngoldpurpure mit verschiedenem Goldgehalt in der Weise darzustellen, dafs Er in einer frisch gefälltes Zinnoxyd enthaltenden alkalischen Flüssigkeit das Gold durch Traubenzucker reducirte, und hierbei auch sehr günstige Resultate erhalten. Die so bereiteten *Zinnoxydgoldpurpure* sehen feucht bei einem Goldgehalt von 1 Proc. pfirsichblüthfarben, bei 5 Proc. intensiv rothviolett und bei 10 Proc. ebenso, mit einem Stich ins Braune, aus. Getrocknet, gepulvert und schwach geglüht verschwindet das Feuer der Farbe. Von grofsem Einflufs auf die Güte des Purpurs ist ferner, wie auch bei den Thonerdepurpuren, die Verdünnung der Flüssigkeit und die Zeitdauer der Erwärmung. Erhitzt man zu lange, so können anfänglich feurige Präparate mifsfarbig werden. Ebenso unvortheilhaft wirkt eine zu grofse Verdünnung. Als zweckmäfsigstes Verhältnifs der Verdünnung ergiebt sich aus Seinen Versuchen dasjenige, wonach 10 g Purpur aus circa 300 ccm Flüssigkeit dargestellt werden. Zur Darstellung von

10 g eines 10procentigen Purpurs nimmt man eine 9 g
äquivalente Menge Zinnchlorid, löst dasselbe in 200 ccm W
fügt eine Lösung von kohlens. Kali bis zur alkalischen Rea
sodann 1 g Gold als Chlorid und Traubenzucker hinzu,
dünnt auf 300 ccm und erwärmt, bis der brillanteste Farb
eingetreten ist. — Aber nicht nur anorganische Substanzen,
organische Körper, selbst Zeugstoffe lassen sich durch
gleichmäfsig roth färben. Bringt man ein Stückchen entfe
*Seidenzeug* in eine 0,3 precentige Goldlösung, läfst es darin
nuten liegen, so nimmt dasselbe, wenn man es in ein Tra
zucker und wenig Potasche enthaltendes Reductionsbad b
eine intensiv rothe Färbung an. — Schliefslich theilte Er
einige Versuche mit, welche für obige Anschauungen vo
sonderer Beweiskraft sind. Ein Gemisch von Glycerin
Natronlauge ist ein ganz vorzügliches Reductionsmittel für
lösungen. Versetzt man nun ein Gemisch von 1 Thl. Gly
und 10 Thln. Wasser mit neutraler Goldlösung und fügt
Natronlauge hinzu, so beginnt die Reduction. War nun
Goldgehalt sehr gering, so nimmt die Lösung zuerst eine 
dann intensiv violette Färbung an, die aber nur von k
Dauer ist; die Flüssigkeit erscheint bald darauf im durchf
den Lichte blau, im auffallenden schmutzigbraun, ganz so
wenn Gold durch Eisenvitriol oder Oxalsäure gefällt wird.
pendirt man in der rothen Flüssigkeit, welche das Gold i
allerfeinsten Vertheilung enthält, Baryumsulfat oder phos
Kalk, so wird das Zusammengehen des Goldes zu gröf
Aggregaten verhindert, und man erhält Purpure von gl
Schönheit, wie nach dem oben erwähnten Verfahren. Das
vermag somit nicht nur die Zinnsäure, sondern auch a
Körper roth zu färben. Der chemische Charakter derselb
von ganz untergeordnetem Einflufs. Der Schlufs ist daher
gestattet, dafs die rothe Farbe durch keine Verbindung, so
durch metallisches Gold selbst hervorgebracht wird. Di
nahme einer allotropischen Modification des Goldes kann
nicht aufrecht erhalten werden, wenn man erwägt, unter v
verschiedenen Verhältnissen die Purpure zu erhalten sind.

Nach P. Schützenberger (1) erhält man durch Zusammenschmelzen von *Platinschwamm* mit der 4 bis 5 fachen Menge *Zinn* bei 400° eine *Legirung*, aus welcher beim Erhitzen mit Salzsäure ein Theil des Zinns unter Wasserstoffentwicklung als Chlorür sich löst, während unlösliche feine grauschwarze schillernde Blättchen vom Aussehen des Graphits und wie dieser nach dem Trocknen abfärbend zurückbleiben. Dieselben enthalten außer Platin und Zinn noch beträchtliche Mengen Chlor, Sauerstoff und Wasserstoff. Beim Behandeln mit verdünntem Ammoniak wird alles Chlor entzogen und man erhält ein Oxydhydrat von fast gleichem Aussehen, nur etwas bräunlicherer Farbe. Seine Zusammensetzung ist $Pt_2Sn_3O_4H_2$. Nach Reduction im Wasserstoffstrom hinterläßt es eine schwer schmelzbare, pulverige weißgraue *Legirung* $Pt_2Sn_3$, welche schon von Deville und Debray (2) in Krystallen erhalten worden ist. Erhitzt man die pulverförmige Legirung im Sauerstoffstrom, so entsteht unter Erglühen ein Oxyd $Pt_2Sn_3O_8$. Erhitzt man das oben erwähnte Hydrat im Sauerstoff, so bildet sich Wasser und ein Oxyd $Pt_2Sn_3O_4$, das im Wasserstoff reducirt und aufs Neue oxydirt nun wieder in das Oxyd $Pt_2Sn_3O_8$ übergeht. Behandelt man den nach Entfernung des überschüssigen Zinns mittelst verdünnter Salzsäure erhaltenen Rückstand lange Zeit mit concentrirter Salzsäure, so bleibt ein Rückstand, der weniger als 1 Atom Zinn enthält, und es ist wahrscheinlich, daß sich schließlich alles Zinn entfernen läßt. Das *Zinnplatinoxychlorid* scheint auch nicht vollkommen unlöslich in Salzsäure zu sein, denn die ursprüngliche Salzsäurelösung wird gelb an der Luft und enthält Platin.

D. Tivoli (3) hat die Einwirkung des *Arsenwasserstoffs* auf *Platinchlorid* näher untersucht. Von Phosphor- und Schwefelwasserstoff befreiter, nur noch überschüssigen Wasserstoff enthaltender Arsenwasserstoff wurde in eine Platinchloridlösung bis zur vollständigen Entfärbung derselben eingeleitet. Der

(1) Compt. rend. **98**, 985; J. pr. Chem. [2] **29**, 304. — (2) JB. f. 1859, 240. — (3) Gazz. chim. ital. **14**, 487.

entstandene Niederschlag hatte die Zusammensetzung PtAsC
Derselbe darf jedoch weder mit Wasser noch mit Alkohol
waschen werden, weil er dadurch zersetzt und ihm Arsen e
zogen wird. Beim Trocknen desselben im Vacuum darf
Hahn des Exsiccators nicht mit Vaselin oder anderen flücht
Oele enthaltenden Substanzen befettet sein, weil sonst lei
eine Entzündung der Verbindung unter Ausstoßsen von Dämp
der arsenigen Säure stattfinden kann. Dieses *Platinarseniet* k
übrigens ohne Veränderung bei 120 bis 130° getrocknet werd
Es stellt dann ein schwarzes, sehr feines und hygroskopisc
Pulver dar, das unlöslich in Wasser ist, aber an dasselbe etwas
senige Säure abgiebt. Auch verdünnte Salzsäure veranlaßst e
leichte Zersetzung, rascher, aber auch unvollständig, geschi
dieß durch concentrirte kochende Salzsäure; es hinterbleibt
schwarzes Pulver von geringerem Arsengehalt. Salpetersä
greift es nicht an, Königswasser löst es ohne Rückstand. C
centrirte Schwefelsäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur ni
ein, in der Hitze zersetzt sie dasselbe unter Entwicklung
schwefliger Säure und Rücklassung von Platinmohr. Im K
lensäurestrom stark erhitzt verwandelt, es sich in ein ne
*Platinarseniet* $Pt_3As_2$; durch Glühen an der Luft verliert es a
Arsen und es hinterbleibt reiner Platinschwamm.

# Organische Chemie.

---

### Allgemeines.

R. Nasini (1) machte im Anschlufs an frühere, von Ihm und Bernheimer ausgeführte Versuche (2) darauf aufmerksam, dafs die Bestimmungen der specifischen und der *Molekularrefraction* von Kannonikoff (3) keineswegs als Beweismaterial für die Brühl'sche (4) Regel : „Jede doppelte Bindung vermehrt die Molekularrefraction um eine bestimmte Gröfse" dienen können, da die möglichen Versuchsfehler viel zu bedeutende sind. Nach Nasini zeigen im Gegentheil auch Kannonikoff's Resultate, dafs die Brühl'sche Regel thatsächlich nicht begründet ist. Auf die näheren Ausführungen der interessanten Abhandlung kann hier nur verwiesen werden.

C. Hintze (5) untersuchte *Tetraphenyläthan* $C_2H_2(C_6H_5)_4 . C_6H_6$ verschiedenen Herkommens (6). Dasselbe krystallisirt monosymmetrisch; a : b : c = 0,49894 : 1 0,84183; $\beta$ = 70°46'; beobachtet : (010)$\infty$P$\infty$, (001) 0P, (110)$\infty$P; Mittel aus den besten Messungen : (110) : (1$\bar{1}$0) = 50°27'; (110) : (010) = 64°46,5'; (001) : (110) = 72°40'; (110) : (11$\bar{1}$) = 23°49'. —

(1) Gazz. chim. ital. 14, 150. — (2) JB. f. 1883, 238. — (3) JB. f. 1883, 238. — (4) JB. f. 1879, 154; vgl. auch JB. f. 1881, 1108. — (5) Zeitschr. Kryst. [illegible], 586. — (6) Vgl. diesen Bericht : *Tetraphenyläthan*.

*Tetraphenyläthylen* $C_2(C_6H_5)_4$ krystallisirt asymmetrisch; a : b : 1,1187 : 1 : 1100; α = 88°33′; β = 110°11′; γ = 119°51′; A 100°22′; B = 112°33′; C = 121°24,66′; beobachtet : (100) ∞ (001) 0P, (1$\bar{1}$0) ∞,P, ($\bar{1}\bar{1}$1) P,; (100) : (001) = 67°27′; (10 (1$\bar{1}$0) = 63°13′; ($\bar{1}$00) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = 45°25′; (001) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = 79 (001) : (1$\bar{1}$0) = 78°50′. — Ferner hat Hintze *Triphenylme* $CH(C_6H_5)_3 . C_6H_6$ von neuem gemessen (1). Es krystall hexagonal-rhomboëdrisch; a : c = 1 : 2,5565. Aus Alk wurde es in rhombischen Krystallen erhalten [a : b : c = 0,571 1 : 0,58670]; beobachtet : (100) ∞$\bar{P}$∞; (110) ∞P, (010) ∞ (011) $\breve{P}$∞; (021) 2$\breve{P}$∞; (034) ³/₄$\breve{P}$∞; (122) $\breve{P}$2; (010) : (011 59°36′; (010) : (110) = 60°15′. Unvollkommen spaltbar (011). — *Triphenylbrommethan* $CBr(C_6H_5)_3$ krystallisirt hexago rhomboëdrisch; a : c = 1 : 0,78435; beobachtet : (11$\bar{2}$0) ∞ (10$\bar{1}$1) R, (0001) 0R; R : 0R = 47°57′. — *Triphenylcarb Aethyläther* $C[OC_2H_5, (C_6H_5)_3]$, aus dem Vorigen durch Alk dargestellt, krystallisirt monosymmetrisch; a : b : c = 0,63 : 1 : 0,55039; β = 59°11′; beobachtet : (010) ∞P∞; (001) (110) ∞P; (011) P∞; (110) : (010) = 61°58′; (001) : (110 63°13′; (001) : (011) = 25°18′. — *p-Phenylendiamin* $C_6H_4(N$ krystallisirt monosymmetrisch; a : b : c = 1,3772 : 1 : 1,3 β = 67°2′; (001) 0P; (110) ∞P; ($\bar{1}$01) +P∞; (001) : (110 76°1′; (001) : ($\bar{1}$01) = 56°1′; ($\bar{1}$10) : ($\bar{1}$01) = 70°16′. Dop brechung mäſsig stark. — *Thioharnstoff* $CS(NH_2)_2$ krystall rhombisch in Combinationen von (001) 0P, (010) ∞$\breve{P}$∞; (110) a : b = 0,71637 : 1; (110) : (1$\bar{1}$0) = 71°14′; (010) : (110) = 54 ausgezeichnet spaltbar nach dem Brachypinakoïd. — *Inac weinsaures Calcium* $C_2H_2(OH)_2(CO_2)_2Ca . 3H_2O$, aus Traub säure, Maleïnsäure oder Dibrombernsteinsäure, aus letzterer d Oxydation dargestellt, krystallisirt asymmetrisch; a : b : 0,88600 : 1 : 0,96764; α = 90°6′50″; β = 91°37′20″; γ 90°40′20″; A = 90°8′10″; B = 91°37′30″; C = 90°40′30″; obachtet : (100) ∞$\bar{P}$∞; (010) ∞$\breve{P}$∞; (011) ,$\breve{P}$′∞; (0$\bar{1}$1) ′$\breve{P}$ (110) ∞P′; (1$\bar{1}$0) ∞,P; (320) ∞P′³/₂. Doppelbrechung ziem

(1) JB. f. 1881, 360.

stark. — *Maleïnsaures Baryum* $C_2H_2(CO_2)_2Ba . H_2O$ krystallisirt monosymmetrisch; a : b : c = 0,34368 : 1 : 0,60496; β = 87°37,5′; (011) R∞; ($\bar{1}$11) + P; (111) — P; (110) : (010) = 71°3′; (011) : (010) = 58°51′; (011) : (100) = 87°58′; spaltbar nach (100); Doppelbrechung sehr stark und negativ. — *Isobenzil* $(C_6H_5CO)_2$ (1) krystallisirt monosymmetrisch; a : b : c = 0,96083 : 1 : 0,82579; β = 79°59,40″; (001) 0P; (110) ∞P; ($\bar{1}$11) + P; (100) ∞P∞; (110) : (1$\bar{1}$0) = 86°50′; (001) : (110) = 82°45′; (001) : ($\bar{1}$11) = 54°4′; Doppelbrechung stark positiv in Bezug auf die der Symmetrieebene parallele erste Mittellinie.

Ueber F. Barner's (2) und R. Bertram's (3) *krystallographische Untersuchungen* einiger *organischer Substanzen* wurde bereits berichtet (4).

H. Söffing (5) untersuchte einige organische Substanzen krystallographisch. Nach Ihm krystallisiren regulär : *Methylbenzhydroxamsäure* $NH(C_7H_5O_2)(CH_3)$; *Diphenyldodekachlorid* $C_{12}H_{10}Cl_{12}$; monosymmetrisch : *bromwasserstoffs. Diäthyl-p-toluidin* $C_7H_7N(C_2H_5)_2 . HBr$ (0,957956 : 1 : 1,160648; β = 70°39′28″); *Gossypinchloroplatinat* $2C_5H_{13}NO . PtCl_6H_2$ (1,147023 : 1 : 0,683647; β = 85°29′6″); *Luridinchloroplatinat* $2C_5H_{13}NO . PtCl_6H_2$ (1,148521 : 1 : 0,690147; β = 85°22′41″); *salpeters. Diäthyl-p-toluidin* $C_7H_7N(C_2H_5)_2 . HNO_3$ (1,191273 : 1 : 2,037248; β = 59°17); rhomboëdrisch krystallisirt : *salzs. Lycopodin* $C_{32}H_{52}N_2O_3 . 2HCl . H_2O$ (1 : 5,768880); rhombisch : *Diäthyl-p-toluidinplatinchlorid* $C_7H_7N(C_2H_5)_2PtCl_4$(? *K.*) (0,887842 : 1 : 0,754945); triklin : *Diäthyl-p-toluidinquecksilberchlorid* $C_{11}H_{17}N . HCl . HgCl_2 . {}^1/_2 H_2O$ (0,601767 : 1 : 0,739232; A = 104°46′; B = 119°34′; C = 91°2′; α = 102°57′34″; β = 120°1′24″; γ = 84°26′2″).

Nach E. Wickel (6) krystallisiren monosymmetrisch : *m-Nitrobenzmesidin* $C_6H_2(CH_3)_3NH(COC_6H_4NO_2)$ (1,698284 : 1 : 2,783788; β = 84°18′23″); *Anishydroxamsäure-Aethyläther*

(1) JB. f. 1883, 994. — (2) Zeitschr. Kryst. 9, 297 (Ausz.). — (3) Zeitschr. Kryst. 9, 302 (Ausz.). — (4) JB. f. 1882, 368. — (5) Ann. Phys. Beibl. 8, 190. — (6) Ann. Phys. Beibl. 9, 693.

NO($C_8H_7O_2$, $C_2H_5$, H) (1,317933 : 1 : 0,856256; β = 86°5
*o-Dinitrobenzol* $C_6H_4N_2O_4$ (0,612673 : 1 : 0,571905; β = 67°5
rhombisch : *Benzophenon* (0,851066 : 1 : 0,664398); *Mo*
*mesitylen* (0,560026 : 1 : 0,487825); *Aethylacetanilid*
($C_2H_5$)$C_2H_3$O (0,840091 : 1 : 1,006420); asymmetrisch kr
sirt : *saures m-sulfobenzoës. Natrium* $C_6H_4(CO_2H)SO_3Na$
(0,512250 : 1 : 1,714359).

Nach C. A. Lobry de Bruin (1) krystallisirt *Dio*
*benzonitril* $C_6H_3(CN)_{[1]}(OC_2H_5)_{2[2,6]}$ quadratisch; beob
0P, P, 3P3, ∞P, ∞P∞; a : a : c = 1 : 1 : 0,5647; (
= 141°23′; P : P = 127°38′; P : 3P3 = 150°21′; 3P3 :
= 145°47′. Die entsprechende Methylverbindung konn
in Krystallen mit stark gestreiften Flächen gewonnen wer
Das *Oxäthyloxymethylbenzonitril*, welches aus Oxymeth
benzonitril mit Natriumäthylat gewonnen worden war,
sich mit dem aus Oxäthylnitrobenzonitril und Natriumm
dargestellten identisch. Es krystallisirt orthorhombisch;
c = 0,796 : 1 : 1,65; 0P, P$\breve{\infty}$, P$\bar{\infty}$, 2P$\breve{\infty}$, 2P$\bar{\infty}$; 0P :
121°5′; P$\breve{\infty}$ : P$\breve{\infty}$ = 117°40′; P$\breve{\infty}$ : 2P$\breve{\infty}$ = 163°49′;
2P$\breve{\infty}$ = 146°19′; 0P : P$\bar{\infty}$ = 115°52′; 0P : 2P$\bar{\infty}$ = 1
P$\bar{\infty}$ : 2P$\bar{\infty}$ = 168°1′; 2P$\bar{\infty}$ : 2P$\bar{\infty}$ = 152°59′. (Diese
sind meistens Mittel aus mehreren Beobachtungen und
für den auf zuerst erwähnte Weise dargestellten Körper
Identität dieser auf verschiedenen Wegen erhaltenen Verbin
ist nach Lobry de Bruin ein neuer Beweis für die
werthigkeit der beiden Orthostellungen im *Benzol*.

Nach C. Soret (2) krystallisirt *m-xylolphtaloïls. Amm*
$(CH_3)_2C_6H_3COC_6H_4CO_2NH_4$ (3) in biobliquen Prismen; a:
0,51726 : 1 : ? xy = 90°5′, zx = 94°58′, yz = 99°11; (001),
(100), (1$\bar{1}$0), (110), einmal (2$\bar{7}$0); (001) : (100) = 84°57′;
(010) = 80°47′; (100) : (010) = 89°7′; (1$\bar{1}$0) : (100) =
*Pseudocumalphtaloïlsäure* $(CH_3)_3C_6H_2COC_6H_4CO_2H$ krys
in rhomboïdalobliquen Prismen; a : b : c = 1,0012

(1) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 3, 383. — (2) Arch. ph. nat
51 bis 62. — (3) JB. f. 1882, 980.

1,11812; zx = 108°28′; $(10\bar{1})$, (101), (011); $(10\bar{1})$ : (101) = 80°10′; $(10\bar{1})$ : $(01\bar{1})$ = 71°34′; (011) : $(01\bar{1})$ = 80°30′. — *Pseudocumolphtalolsäure. Ammonium* $C_{17}H_{15}O_3 . NH_4$ krystallisirt in sechsseitigen Blättchen mit den Winkeln $\alpha\beta$ = 57°49′; $\beta\gamma$ = 64°49′; $\gamma\delta$ = 58°8′; $\alpha\delta$ = 180°46′. — *Diacetylweinsäure-Methyläther* (1) krystallisirt in rhomboïdal-obliquen Prismen; zx = 92°6′; a : b : c = 1,05212 : 1 : 1,00651; (100), (001), $(\bar{1}01)$, (101), (110), $\lambda(0\bar{1}1)$, $\lambda(1\bar{2}1)$; (001) : $(\bar{1}01)$ = 44°44′; $(\bar{1}00)$ : $(\bar{1}01)$ = 47°22′; $(0\bar{1}1)$ : $(01\bar{1})$ = 89°40′. — *Diacetylweinsäure-Aethyläther* krystallisirt ebenfalls rhomboïdal-oblique; zx = 91°49′; a : b : c = 0,74800 : 1 : 0,95412; (001), (101), $(\bar{1}01)$, (121), $(\bar{1}21)$, (100), $(0\bar{1}1)$; (100) : (101) = 38°47′; (001) : (101) = 53°2′; (121) : (101) = 50°5′. — *Diphtalylbromid* $C_{16}H_8O_4 . Br_2$ (2) krystallisirt rhomboïdal-oblique; zx = 97°31; a : b : c = 0,57806 : 1 : 1,45309; (010), (001), (110), (011). — *Tetrachlorphtalsäure-Methyläther* $C_6Cl_4(CO_2CH_3)_2$ krystallisirt rhomboïdal; a : b : c = 0,53246 : 1 : 0,46879; (110), (010), (011). — *Tetrachlorphtalsäure-Anhydrid* $C_6Cl_4C_2O_3$ krystallisirt oblique; (001) : (110) = 71°44′; $(1\bar{1}0)$ : (001) = 68°37′; $(1\bar{1}0)$ : (110) = 105°2′.

Auf „vergleichend-morphologische Studien über die *axiale Lagerung* der *Atome* in *Krystallen*“ von A. Schrauf (3) kann hier nur verwiesen werden.

Prokofieff (4) besprach die Analogie zwischen den Verbindungen des *Bors* und denen des Radicals $C_2H_3$. Nach dem kurzen französischen Referate scheint dieselbe allerdings nur auf die Aehnlichkeit einiger Formeln von Bor- und *Essigsäurederivaten* gegründet zu sein; so z. B. werden der so beständige Borstickstoff BoN und das Acetonitril $C_2H_3N$ in Parallele gestellt.

Nach Br. Radziszewski (5) geben *Glyoxalin, Glyoxaläthylin* und *Glyoxalpropylin* bei der Oxydation mit 3 pro-

(1) JB. f. 1881, 714; f. 1882, 855. — (2) JB. f. 1882, 769. — (3) Zeitschr. Kryst. 9, 265. — (4) Bull. soc. chim. [2] 41, 369 (Corresp.). — (5) Ber. 1884, 1289; über Oxaline und Glyoxaline vgl. JB. f. 1882, 477, 479, 810 ff.

centiger *Wasserstoffsuperoxydlösung* sehr leicht *Oxamid* (
$NH_2)_2$. Die *Oxaline* dagegen liefern hierbei die betref
den substituirten Oxamide; so entstand z. B. aus *Oxaläth*
und aus *Oxalpropropylin Aethyloxamid.* Aus *Glykosin* $C_6H$
bildeten sich dunkelgefärbte, nicht krystallisirende Farbstoff

Nach E. Lippman (1) gelingt es vielleicht, durch V
seifen der Verbindungen, welche aus ungesättigten Koh
wasserstoffen und Säurehyperoxyden entstehen, Oxyde j
Kohlenwasserstoffe zu erhalten. *Amylen* z. B. vereinigt sich
*Benzoylhyperoxyd* bei 100° unter erhöhtem Druck zu einer öli
nicht rein dargestellten Substanz, aus welcher beim Verse
Benzoësäure und ein bei 198 bis 203° siedendes *Diamylend*
$C_{10}H_{20}O$ entstehen (2). — *Benzoylhyperoxyd* $(C_7H_5O)_2O_2$ er
Lippmann aus Benzoylchlorid und Baryumhyperoxydhy
bei gewöhnlicher Temperatur.

B. Raymann und K. Preis (3) untersuchten, im
schluſs an frühere Arbeiten (4), die Einwirkung von *Jod*
*aromatische Kohlenwasserstoffe* bei höherer Temperatur
Gegenwart von Jodiden der Fettreihe. Im Wesentlichen
ziehen sich diese Umsetzungen nach dem Schema : $C_6H_6$
$CH_3J = C_6H_5CH_3 + J_2$; um der zerstörenden Wirkung
Jods vorzubeugen, wurde immer nur relativ sehr wenig d
angewendet; ferner wurden Alkylbromide oder auch Isobu
alkohol der Reactionsmischung zugesetzt; hierdurch sollte
stets auftretende Jodwasserstoff unschädlich gemacht werden
— Aus *Benzol, Jodmethyl* und Jod bildeten sich Methan, To
und höher siedende Kohlenwasserstoffe; *Toluol, Jodäthyl*
Jod lieferten unter Anderem *Xylole* (vorwiegend m-Xylol)
höher siedende Verbindungen; aus *m-Xylol, Jodmethyl* und
entstanden *Pseudocumol* $C_9H_{15}$ und *Mesitylen* $C_9H_{15}$, ferner
*Kohlenwasserstoff* $C_{10}H_{14}$, dessen Bromid $C_{10}H_{12}Br_2$ bei 195
202° schmolz, und ein solcher $C_{11}H_{16}$, der zwischen 205°

(1) Monatsh. Chem. 5, 559. — (2) JB. f. 1878, 374, 409. — (3)
Chem. 223, 315. — (4) JB. f. 1879, 571; f. 1880, 728; vgl. auch J
1872, 359, 361, 417. — (5) $CH_3Br + JH = CH_3J + HBr$.

223° siedete. — Aus käuflichem sogenanntem reinem *Pseudocumol* (mesitylenhaltig), *Jodäthyl* und Jod schien ein *Aethyldimethylbenzol* $C_6H_3(C_2H_5)(CH_3)_2$ zu entstehen. — *Hexyljodid* aus Mannit (4 Thle.) und Jod (1 Thl.) lieferten Jodmethyl, Hexan und eine kohlenstoffreichere Verbindung. — Die besprochenen Versuche wurden bei 250° ausgeführt; die Dauer der Reaction belief sich auf 4 bis 8 Stunden. — Aus unreinem *Cymol* $C_6H_4(C_3H_7)CH_3$ scheint unter Umständen eine *Sulfosäure* zu entstehen, deren Barytumsalz der Formel $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba . H_2O$ entspricht.

Tr. Sandmeyer (1) hat gefunden, daſs sich *Diazochloride* unter dem Einflusse von Kupferchlorür sehr leicht in Stickstoff und das betreffende Chlorid zerlegen; z. B.: $C_6H_5N_2Cl + Cu_2Cl_2 = Cu_2Cl_4 + N_2 + C_6H_5Cl$ und Er gründet hierauf eine, wie es scheint ziemlich allgemeine Methode, um die *Amidogruppe* durch *Chlor* zu ersetzen. Das salzs. Salz des betreffenden Amins wird mit verdünnter Salzsäure und 10 procentiger salzs. Kupferchlorürlösung zum Sieden erhitzt; dann läſst man nach und nach die Natriumnitritlösung zufließen. In einigen Fällen bilden sich vorübergehend sehr leicht zersetzbare Doppelsalze, wahrscheinlich von Kupferchlorür und den Diazoverbindungen. — Auf diese Weise stellte Sandmeyer *Chlorbenzol* aus *Anilin*, *m-Chlorbenzoësäure* aus *m-Amidobenzoësäure*, *m-Chlornitrobenzol* aus *m-Nitranilin*, *p-Chlortoluol* aus *p-Toluidin*, *o-Chlorphenol* aus *o-Amidophenol*, *o-Chlortoluol* aus *o-Toluidin* — bei den beiden zuletzt genannten Verbindungen gelingt die Umsetzung nur unvollständig —, *p-Dichlorbenzol* aus *p-Phenylendiamin* und *m-Dichlorbenzol* aus *m-Phenylendiamin* dar. — Durch Anwendung von *Kupferbromür* lieſs sich aus Anilin in guter Ausbeute *Brombenzol* darstellen. Zur Bereitung von Kupferbromürlösung wurde Kupfervitriol (1/2 Mol.) und Bromkalium (3 Mol.) in verdünnter schwefels. Lösung mit Kupferspähnen bis fast zur Entfärbung der Lösung erhitzt. — Wendet man eine mit Cyankalium (2,8 Thle. 96 procentiger) versetzte Lösung von Kupfer-

(1) Ber. 1884, 1633, 2650.

vitriol (2,5 Thle.) an Stelle der Kupferchlorürlösungen an, erhält man aus *Anilin* in guter Ausbeute *Benzonitril*.

Eine ungemein ausgedehnte Abhandlung von Ph.-A. Guy enthält als wesentlich Neues, dafs *Phtalsäure* resp. deren hydrid durch *Jodwasserstoffsäure* allein oder bei Gegenwart Phosphor erst bei 200° angegriffen wird und zwar unter dung von Tetrahydrophtalsäure; aber erst bei 230 bis 240° die Reduction vollständig; nur einmal schien sich hierbei äufserst geringe Menge Benzoësäure gebildet zu haben Unter gleichen Bedingungen erwies sich *Terephtalsäure* ständig; aus *Phenylessigsäure* entstand ein Condensationspro und eine phosphorhaltige *Säure* $C_8H_{11}O_3P$, welche aus Wa in kleinen, bei 135 bis 136° schmelzenden Nadeln krystallis ihr *Baryum*salz $C_8H_9O_3PBa . 2 H_2O$ und *Calcium*salz $C_8H_9O_3P$ $2 H_2O$ sind fast unlöslich in Wasser und selbst bei 200° n nicht wasserfrei. Das *Silber*salz $C_8H_9O_3PAg_2$ schwärzt sich Licht. — *Phenylessigs. Baryum* $C_{16}H_{14}O_4Ba . 3 H_2O$ schmilzt 150° unter Verlust von 2½ Mol. Wasser; bei 200° ist es was frei; das *Bleisalz* besitzt die Zusammensetzung $C_{16}H_{14}O_4$ $H_2O$. — Auf Angaben über *Darstellung* und *Eigenschaften* schiedener *Naphtalinhydrüre* sei verwiesen; erwähnenswerth dafs zur Darstellung von *Naphtalinoctohydrür* $C_{10}H_{16}$ (Sie 190 bis 193°) Naphtalin, Jodwasserstoffsäure und Phosphor 260 bis 265° werden sollen; ferner, dafs *tetrahydronaphta sulfos. Baryum* die Formel $(C_{10}H_{11}SO_3)_2Ba . 1\frac{1}{2}H_2O$ besitzt so dafs *Naphtalindihydrür* $C_{10}H_{10}$ in der Kälte erstarrt und 9° wieder schmilzt. — *Diphenylmethan* $CH_2(C_6H_5)_2$ und *phenylmethan* $CH(C_6H_5)_3$ erwiesen sich bei 220 bis 230°, letzt auch bei 245°, gegen Jodwasserstoffsäure und Phosphor ständig.

H. Brunner und Ch. Krämer (2) erhielten bei sichtigem Erwärmen von *Resorcin* mit Bromwasserstoff-Salpe säure und nachherigem Ausfällen mit Wasser einen *Farb* $C_{36}H_{25}BrN_2O_{10}$, der beim Verdunsten seiner alkoholischen Lös

(1) Arch. ph. nat. [3] 12, 5 bis 69. — (2) Ber. 1884, 1872.

als cantharidenglänzende Masse zurückbleibt. Auf Zusatz von Alkali zu der rothen alkoholischen Lösung entsteht eine blaue, braun fluorescirende Flüssigkeit. — Brunner und Krämer vermuthen, bei dieser Reaction bilde sich zuerst Nitrosoresorcin: $C_6H_4(OH)_2 + NOBr = HBr + C_6H_3(OH)_2NO$, welches sich dann mit weiteren 2 Mol. Resorcin zu dem Farbstoffe $C_{36}H_{26}N_2O_{10}$ umsetzt: $2\,C_6H_3(OH)_2NO + 4\,C_6H_4(OH)_2 = 4\,H_2O + C_{36}H_{26}N_2O_{10}$; gleichzeitig mit diesen Processen verläuft die Bromirung. — In ähnlicher Weise wurde aus *Orcin* $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$ ein Farbstoff gewonnen; dagegen konnte ein solcher aus *Anilin*, *Dimethylanilin*, *Diphenylamin*, *Phenol*, *Hydrochinon*, *Brenzkatechin* und *α-Naphtol* nicht dargestellt werden. — Auf die Constitutionsformel des Farbstoffes $C_{36}H_{26}N_2O_{10}$ sei verwiesen.

A. G. Page (1) untersuchte *Kupferchlorid*, *Aluminiumchlorid*, *Chlorthallium* TlCl und $TlCl_3$, *Zinnchlorid*, *Titanchlorid*, *Bleichlorid*, *Phosphorchlorür*, *Arsenchlorür*, *Chromchlorid*, *Molybdänchlorid* $MoCl_3$, *Wolframchlorid* $WCl_3$, *Schwefelchlorür* $S_2Cl_2$, *Eisenchlorid*, *Kobaltchlorür* und *Nickelchlorür* auf die Fähigkeit, als *Chlorüberträger* bei der Chlorirung organischer Substanzen zu wirken, und fand, daſs nur Molybdänchlorid $MoCl_3$, Eisenchlorid, Aluminiumchlorid und die Thalliumchloride wirksam sind. Das erstere, $MoCl_3$, wirkt an und für sich nicht chlorirend, wohl aber das bei 70 bis 80° aus ihm gebildete Pentachlorid; da das Trichlorid luftbeständig ist, so läſst es sich viel bequemer als wie das Pentachlorid verwenden. — Beim Einleiten von Chlor in schlieſslich auf 100° erwärmtes Benzol, welches mit $^1/_{10}$ seines Gewichts wasserfreiem Eisenchlorid versetzt war, entstand glatt, gleichmäſsig und rasch *Perchlorbenzol* $C_6Cl_6$, so daſs Eisenchlorid als Chlorüberträger sehr empfehlenswerth erscheint. *Toluol* wird bei Gegenwart von Eisenchlorid und auch der anderen Chlorüberträger selbst bei erhöhter Temperatur zuerst im Phenylrest chlorirt; *Nitrobenzol* läſst sich mit Hülfe von Eisenchlorid leicht successive in *Dichlornitroben-*

(1) Ann. Chem. **225**, 196.

*sol*, $C_6H_3Cl_{2[1,4]}(NO_2)_{[3]}$ (Schmelzp. 54°), *Tetrachlornitroben*… $C_6HCl_{4[1,2,4,5]}(NO_2)_{[3]}$ (Schmelzp. 99°) und Perchlorbenzol v… wandeln. — Die Chlorirung von *Essigsäure* wird durch Eis… chlorid nicht beschleunigt, dagegen ungemein diejenige von … *kohol*; neben Chloräthyl und *Trichloräthan* $CH_3CCl_3$ entst… bei derselben ein Gemenge von Chloral und Chloralhydr… aufserordentlich gut war die Ausbeute an Chloralhydrat bei … wendung von 97 procentigem Alkohol, der mit 1,25 Proc. k… stallisirtem Eisenchlorid $Fe_2Cl_6 . 12 H_2O$ versetzt war; … überstieg bei weitem die nach Lieben's Gleichung (1) zu … wartende Menge. — Aehnlich wie Eisenchlorid verhalten s… auch die Chloride von Thallium. — Mit der Menge des Ch… überträgers, doch nicht in directem Verhältnifs, nimmt bei … wendung von Eisenchlorid auch die Chlorirung zu. — Beim … hitzen von *Benzol* mit Eisenchlorid auf 100° verkohlt erste… zum Theil, ohne dafs letzteres reducirt wird, obgleich n… Page sich gleichzeitig Chlorwasserstoff bildet. — *Molybd*… *pentachlorid* verhält sich gegen *Acetylchlorid* nicht als Ch… überträger, wohl aber gegen *Butyrylchlorid*, welches in ein … menge von *Mono-* und *Dichlorbutyrylchlorid* verwandelt w… *Aethylenchlorid* wird in ein solches von *Mono-* und *Dichlorä*… *lidenchlorid*, $CH_2Cl-CHCl_2$ und $CH_2Cl-CCl_3$, verwandelt; me… würdigerweise ist bei Abwesenheit von Molybdänchlorid … Ausbeute an höher chlorirtem Product eine gröfsere.

Untersuchungen von R. Brise (2) und von B. Köhnlein … führten zu folgenden Ergebnissen: 1) Kalium, Magnesium, Calci… Strontium, Baryum, Aluminium, Mangan und Kobalt bevorzu… bei der Einwirkung ihrer *Halogenverbindungen* auf diejenigen … *organischen Radicale* Chlor vor Brom und Jod, Brom vor Jod; … Strontium, Baryum und Kobalt jedoch können unter Umständen … geringem Mafse auch Umsetzungen im entgegengesetzten Si… stattfinden. 2) Schwankend verhalten sich Zink, Cadmi… Thallium, Wismuth, Eisen und Nickel. 3) Kupfer, Silber, Que…

(1) JB. f. 1870, 607. — (2) Ann. Chem. 225, 146. — (3) Ann. Ch… 225, 171.

silber, Zinn, Blei, Arsen und Antimon bevorzugen Jod vor Brom und Chlor, Brom vor Chlor. 4) Keine Umsetzungen sind mit den Verbindungen von Blei und Titan zu erzielen. Im Allgemeinen also bevorzugen die schwer reducirbaren leichten *Metalle* das Chlor, die leicht reducirbaren *Schwermetalle* dagegen das Jod. — Die einzelnen Resultate von Brise und Köhnlein sind in nachstehender Tabelle wiedergegeben. Die Metallsalze kamen alle in trockenem Zustande zur Verwendung.

| Einwirk. von | auf | Product | Umsatz | Temperatur | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|
| $MgCl_2$ | $C_3H_7J$ (norm.) | — | — | 145-150° | 4-5 Stunden im Rohr |
| $CaCl_2$ | $C_2H_5J$ | — | — | 72° | 5 Stunden am Rückflufskühler |
| $CaJ_2$ | $C_3H_7Cl$ (norm.) | $CaCl_2$ | vollständ. | 145-150 | 4-5 Stunden im Rohr |
| $SrCl_2$ | $C_3H_7J$ (norm.) | — | — | 145-150 | „ |
| $SrJ_2$ | $C_3H_7Cl$ „ | $SrCl_2$ | theilw. | 145-150 | „ |
| $BaCl_2$ | $C_2H_5J$ | — | — | 72° | am Kühler |
| $BaCl_2$ | $C_2H_5J$ | $BaCl_2$ | theilw. | 130-140 | im Rohr mit Alkohol |
| $BaCl_2$ | $C_3H_7J$ | — | — | 145-150 | 4-5 Stunden im Rohr |
| $BaJ_2$ | $C_2H_2ClO \rangle O$ $C_2H_5$ | $BaCl_2$ | fast vollst. | 100° | am Kühler |
| $BaJ_2$ | $C_6H_5CH_2Cl$ | $BaCl_2$ | theilw. | 15-20° | — |
| $BaJ_2$ | $C_4H_9Cl$ (iso) | — | — | 69° | am Kühler |
| $ZnCl_2$ | $C_3H_7J$ | $ZnJ_2$ | theilw. | 145-150 | 4-5 Stunden im Rohr |
| $ZnJ_2$ | $C_2H_2ClO-OC_2H_5$ | $ZnCl_2$ | fast vollst. | 100° | 1 Stunde am Kühler |
| $ZnJ_2$ | $C_6H_5CH_2Cl$ | $ZnCl_2$ | theilw. | 8-12° | „ „ „ |
| $ZnJ_2$ | $C_6H_5CH_2Cl$ | ? | ? | 45-50° | Zersetzung unter Aufschäumen |
| $ZnJ_2$ | $C_4H_9Cl$ (iso) | — | — | 68-70° | am Kühler |
| $MnCl_2$ | $C_3H_7J$ (norm.) | — | — | 145-150 | theilw. Zersetzung in Propylen, Jod u. Jodwasserstoff |
| $MnJ_2$ | $C_3H_7Cl$ „ | $MnCl_2$ | fast vollst. | 145-150 | im Rohr |
| $FeCl_2$ | $C_3H_7J$ „ | wenig $FeJ_2$ | | 145-150 | „ |
| $FeJ_2$ | $C_3H_7Cl$ „ | „ $FeCl_2$ | | 145-150 | „ |
| $CoCl_2$ | $C_3H_7J$ „ | wenig $CoJ_2$ | | 140-150 | „ |
| $CoJ_2$ | $C_3H_7Cl$ „ | $CoCl_2$ | fast vollst. | 140-150 | „ |
| $NiCl_2$ | $C_3H_7J$ „ | wenig $NiJ_2$ | | 140-150 | „ |
| $NiJ_2$ | $C_3H_7Cl$ „ | wenig $NiCl_2$ | | 140-150 | „ |
| $CuCl_2$ | $C_2H_5J$ | $Cu_2J_2$ | vollständ. | 150-160 | im Rohr mit Alkohol |
| $CuCl_2$ | $C_2H_5J$ | — | — | 72° | am Kühler |
| $CdCl_2$ | $C_2H_5J$ | $CdCl_2$ | theilw. | 130-140 | im Rohr mit Alkohol |
| $CdCl_2$ | $C_2H_5J$ | — | — | 72° | am Kühler |
| $CdCl_2$ | $C_3H_7J$ (norm.) | $CdJ_2$ | fast vollst. | 140-150 | im Rohr |
| $CdBr_2$ | $C_2H_2ClO_2-C_2H_5$ | $CdCl_2$ | theilw. | 100-140 | am Kühler |
| $CdBr_2$ | $C_6H_5CH_2Cl$ | $CdCl_2$ | theilw. | 100° | d. org. Subst. verharzt zum Theil |
| $CdBr_2$ | $C_2H_5J$ | wenig $CdJ_2$ | — | — | am Kühler |
| $CdJ_2$ | $C_2H_2ClO_2-C_2H_5$ | „ $CdCl_2$ | | | „ „ |

| Einwirk. von | auf | Product | Umsatz | Temperatur | Bemerkunge |
|---|---|---|---|---|---|
| $CdJ_2$ | $C_6H_5CH_2Cl$ | $CdCl_2$ | theilw. | | am Kühler; es b sich Polymere $C_6H_5CH_2J$ |
| $CdJ_2$ | $C_4H_9Cl$ (iso) | — | — | 68° | |
| $CdJ_2$ | $C_4H_9Cl$ „ | $CdCl_2$ | | 185° | es bilden sich setzungsprodu v. $C_4H_9Cl$ u. C |
| TlCl | $C_2H_5Cl$ | — | — | 72° | am Kühler |
| TlCl | $C_2H_5Cl$ | — | — | 160° | im Rohr mit All |
| TlCl | $C_2H_2ClO_2$-$C_2H_5$ | TlJ | theilw. | 160° | im Rohr |
| TlCl | $C_3H_7J$ (norm.) | TlJ | „ | 140-150° | „ „ |
| $PbCl_2$ | $C_2H_5J$ | — | — | 72° | am Kühler |
| $PbCl_2$ | $C_2H_5J$ | $PbJ_2$ | fast vollst. | 140-150 | im Rohr |
| $PbCl_2$ | $C_2H_5J$ | $PbJ_2$ | „ „ | 150-160 | im Rohr mit All |
| $PbJ_2$ | $C_4H_9Cl$ (iso) | wenig $PbCl_2$ | | 140-150 | im Rohr |
| $PCl_3$ | $C_2H_5J$ | — | — | 140-150 | „ „ |
| $SnCl_4$ | $C_3H_7J$ (norm.) | $SnJ_4$ | fast vollst. | 140-150 | „ „ |
| $AsBr_3$ | $C_2H_2ClO_2$-$C_2H_5$ | $C_2H_2BrO_2$-$C_2H_5$ | vollständ. | 140-145 | im Rohr mit All |
| $AsBr_3$ | $C_6H_5CH_2Cl$ | $C_6H_5CH_2Br$ | „ | 140-145 | „ „ „ |
| $SbBr_3$ | $C_2H_2ClO_2$-$C_2H_5$ | $C_2H_2BrO_2$-$C_2H_5$ | „ | 140-145 | „ „ „ |
| $SbBr_3$ | $C_2H_5J$ | $C_2H_5Br$ | „ | 140-145 | „ „ „ |
| $BiBr_3$ | $C_2H_5J$ | $C_2H_5Br$ | theilw. | 150-160 | „ „ „ |

Auf einige weitere Angaben sowie auf die Zusammenstell der einschlägigen Literatur muſs verwiesen werden.

R. Anschütz und H. Immendorff (1) erhielten *Toluol* und *Acetylentetrabromid* mittelst Aluminiumchlorid *methylanthracen* und auf gleiche Weise aus den drei *Xy methylirte Anthracene*. *Aethylbenzol* dagegen lieferte unter gens gleichen Umständen keinen zur Anthracengruppe gehör Kohlenwasserstoff. Aus Aluminiumchlorid und *Toluol* a bildeten sich Benzol und Xylole neben kleinen Mengen Dimethylanthracen; aus *m-Xylol* und Aluminiumchlorid Ber Toluol, Mesitylen und Pseudocumol.

E. v. Meyer (2) untersuchte gemeinschaftlich mit Ri Keller und Schöne die Wirkungsweise des *Chlorkohlens äthyläthers* auf einige *stickstoffhaltige organische Verbindun* — *Kyanäthin* wird durch Chlorkohlensäureäther sehr leich *Carboxäthylkyanäthin* $(C_9H_{13}N_2)$-NH-$COOC_2H_5$ übergefü

(1) Ber. 1884, 2816. — (2) J. pr. Chem. [2] 30, 115.

Es bildet sich neben salzs. Kyanäthin, Kohlensäure und Chloräthyl, welche beiden Gase von einer Zersetzung des Chlorkohlensäureäthers noch unter seiner Siedetemperatur herrühren. Carboxäthylkyanäthin schmilzt sehr leicht zu einem dicklichen Oele, welches bei 247° fast unzersetzt siedet. In Aether, Benzol, Alkohol, Chloroform ist es leicht löslich; von Wasser wird es mit deutlich alkalischer Reaction aufgenommen; aus dieser intensiv bitter schmeckenden Lösung scheidet sich die Base beim Erwärmen in Oeltropfen ab. Durch längeres Erhitzen mit Wasser oder durch Erwärmen mit Alkalien wird Carboxylkyanäthin in Kohlensäure, Alkohol und Kyanäthin zerlegt. Die wässerige Lösung des Kyanäthins giebt mit manchen Metallsalzen Fällungen; mit Silbernitrat z. B. eine solche von der Zusammensetzung $(C_9H_{13}N_2)NAgCO_2C_2H_5$. Gasförmiges Ammoniak wirkt auf Carboxyäthylkyanäthin unter Bildung einer schwierig krystallisirenden Base, vermuthlich *Carbamidokyanäthin* $(C_9H_{13}N_2)$-$NH$-$CO$-$NH_2$ ein; Anilin erzeugt das *Carbanilidokyanäthin* $(C_9H_{13}N_2)$-$NH$-$CO$-$NHC_6H_5$, welches aus Alkohol in langen seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 184° krystallisirt; es ist in heifsem Alkohol und in Benzol leicht, in Wasser nicht löslich; gegen Basen und Säuren zeigt es sich höchst beständig. In heifser verdünnter Salzsäure löst es sich auf; beim Abkühlen erstarrt diese Lösung vollständig zu einem Brei feiner Nadeln, welche aus der freien Base bestehen. Durch gasförmigen Chlorwasserstoff wird diese bei erhöhter Temperatur in Kyanäthin und cyansaures Phenyl gespalten, welches seinerseits mit Chlorwasserstoff eine krystallinische Verbindung liefert. Mit Chloracetyl verbindet sich Carbanilidokyanäthin zu einer weifsen pulverigen Masse, die durch heifses Wasser zu Carbanilidokyanäthin, Essigsäure und Salzsäure zerfällt. — *Kyanäthin* und *cyansaures Phenyl* vereinigen sich schon bei gelindem Erwärmen zu Carbanilidokyanäthin. — *Kyanmethin* verhält sich gegen *Phenylcyanat* ganz ähnlich wie Kyanäthin. — Die früher (1) aus Kyanäthin dargestellte *Oxybase* $C_9H_{13}N_2(OH)$ reagirt gleichfalls mit

(1) JB. f. 1882, 375.

Chlorkohlensäureäther; neben ihrem salzs. Salze bildet sich bei die Verbindung $(C_9H_{12}N_2OH)CO_2C_2H_5$, ein im Vac destillirbares hellgelbes Liquidum, welches sich beim Erwär mit concentrirten Mineralsäuren sehr leicht in die Oxybase, I lensäure und Alkohol zerlegt. — Auf *Acetamid* wirkt *Chlor lensäureäther* in complicirter Weise, auf *Benzamid* unter dung von Chloräthyl, Kohlensäure, *salzs. Benzamid* $3C_6H$ $NH_2 . 2HCl$, welches aus Benzol oder Alkohol in luftbes digen, bei 178° schmelzenden Nadeln krystallisirt, und lich der unbeständigen Verbindung $C_6H_5CONH_2 . HCl$. — *Acetanilid* konnte eine carboxäthylirte Verbindung nicht erha werden. — Aus *Chinolin* und *Chlorkohlensäureäther* ents unter Entwicklung von Kohlensäure *salzs. Aethylchinolin* C $(C_2H_5)N . HCl$.

Nach R. Anschütz (1) kann man mit Hülfe entwäss *Oxalsäure* sehr leicht darstellen : 1) aus den *Chloriden einb scher Carbonsäuren* die entsprechenden *Anhydride* [ausgef mit *Acetylchlorid* und *Benzoylchlorid*; z. B. : $2C_6H_5COCl$ $C_2O_4H_2 = (C_6H_5CO)_2O + 2HCl + CO_2 + CO$]; 2) aus *Chloriden zweibasischer Carbonsäuren* die entsprechenden *A dride* [ausgeführt mit *Succinylchlorid* : $C_2H_4(COCl)_2 + C_2O_4H$ $C_2H_4C_2O_3 + 2HCl + CO_2 + CO$]; 3) aus aromatischen *dehydchloriden* die entsprechenden *Aldehyde* (ausgeführt *Benzalchlorid* und *o-Chlorbenzalchlorid* $C_6H_4ClCHCl_2$); 4) aromatischen *Orthosäurechloriden* die entsprechenden Säurechlo und Anhydride [ausgeführt mit *Benzotrichlorid* : $C_6H_5CCl_3$ $C_2O_4H_2 = C_6H_5COCl + 2HCl + CO_2 + CO$; $2C_6H_5CCl$ $3C_2O_4H_2 = (C_6H_5CO)_2O + 3HCl + 3CO_2 + 3CO$].

Derselbe (2) benutzte wasserfreie *Oxalsäure* als C densationsmittel; mit ihrer Hülfe erhielt Er aus *Benzald* und *Dimethylanilin Leukomalachitgrün* (3), aus *Phtalsäurea drid* und *Resorcin Fluoresceïn* (4), aus *Benzaldehyd* und

(1) Ann. Chem. **226**, 13. — (2) Ber. 1884, 1078. — (3) JB. f. 617, 1383. — (4) JB. f. 1874, 491; f. 1882, 670.

*phenylamin* und aus *Benzaldehyd* und *Benzyldiphenylamin* noch nicht näher untersuchte Condensationsproducte.

Nach G. Pellizari (1) wird 1 Mol. Ammoniak absorbirt von je 1 Mol. *p-Mononitrophenol*, *Benzoësäure*, *Nitrobenzoësäure*, *Salicylsäure*, *α-Dinitronaphtol* und *Stärke*; dagegen absorbirt je 1 Mol. folgender Substanzen 2 Mol. Ammoniak : *Trinitrophenol*, *Trichlorphenol*, *p-Oxybenzoësäure*, *m-Oxybenzoësäure*, *Nitrosalicylsäure*, *Benzildinitrohydrochinon* $C_6H_2[(NO_2)_2, OH, OC_7H_7]$. *Dinitrophenol* $C_6H_3(NO_2)_{2[1,2]}(OH)_{[4]}$ nimmt 1½ Mol. Ammoniak auf.

---

### Cyanverbindungen und Verwandtes.

Nach L. Habel (2) zeigen Lösungen von *Cyankalium* und *Blausäure* manchmal eine pfirsichrothe Färbung. Näheres ist der kurzen Mittheilung, welche durch Druckfehler entstellt zu sein scheint, nicht zu entnehmen.

Nach Ch. L. Bloxam (3) bildet sich die von Ihm früher (4) beschriebene Verbindung von *salpeters. Silber* mit *Cyansilber* $AgCN . 2AgNO_3$ auch bei Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf Cyansilber. — *Cyansilber* wird *krystallinisch*, wenn es mit einer concentrirten Sodalösung gekocht wird; es geht zum Theil in Lösung und scheidet sich aus derselben in feinen Nadeln beim Erkalten ab. Noch besser wie Natriumcarbonat wirkt kohlens. Kalium.

Nach A. Étard und G. Bémont (5) vereinigt sich *Ferrocyanwasserstoffsäure* sehr leicht mit Aether zu einer Verbindung $Fe(CN)_6H_4 . 2(C_2H_5)_2O$, die indessen an der Luft alsbald in ihre Bestandtheile zerfällt. — Bei 400° erleidet *Ferrocyanwasserstoffsäure* eine Zersetzung, die durch nachstehende Gleichung ausgedrückt wird : $2Fe(CN)_6H_4 = Fe_2(CN)_5H + 7CNH$. Die

(1) Gazz. chim. ital. 14, 362. — (2) Ber. 1884, 2840. — (3) Chem. News 50, 155; Monit. scientif. [3] 14, 1244 (Anm.). — (4) JB. f. 1883, 472. — (5) Compt. rend. 99, 972.

hierbei entstehende Substanz bläut sich an der Luft. Bei d selben Temperatur zersetzt sich *Ferrocyanammonium* analo Weise zu Cyanammonium und dem Salz $Fe_2(CN)_5NH_4$, welc bei weiterem Erhitzen sich in Stickstoff, Cyanammonium Kohlenstoffeisen $FeC_2$ spaltet. — Wird *Ferrocyanwassers säure* unter Abschlufs der Luft mit Wasser erhitzt, so entste nach Denselben (1) Cyanwasserstoff und eine citroneng krystallinische, in Wasser, Aether und Alkohol unlösliche S stanz $Fe_2(CN)_6H_2 . 2H_2O$ (doch ist zu bemerken, dafs die Anal derselben 1 Proc. Kohlenstoff zu wenig und 1 Proc. Eisen viel ergeben hat). Bei Luftzutritt dagegen bildet sich eine k stallinische blaue Verbindung $nFeC_2N_2 . H_2O$. Dieselben Versu wurden auch mit Ferrocyanwasserstoffsäure und Salmiaklös ausgeführt; bei Luftabschlufs verläuft hier die Reaction gem der Gleichung : $2Fe(CN)_6H_4 + NH_4Cl = 6CNH + HCl$ $Fe_2(CN)_6H(NH_4)$ unter Bildung eines krystallinischen schwe gelben Pulvers, welches sich an feuchter Luft in einen bla krystallinischen Körper der Zusammensetzung $2Fe(CN)_6 .$ $(NH_4)_2 . 6H_2O$ verwandelt (1 Proc. Wasser zu wenig gefund Der letztere entsteht direct, wenn von Anfang an unter L zutritt gearbeitet wurde; bei 440° geht er in eine unlösl Substanz der Zusammensetzung $Fe_4(CN)_{10}$ über. — *Nitroprus natrium*, auf 440° unter Luftabschlufs erhitzt, liefert einen k stallinischen gelbbraunen Körper $Fe(CN)_4Na_2$, der sich se bei dunkeler Rothgluth nicht verändert : $Fe(CN)_5(NO)Na_2$ $Fe(CN)_4Na_2 + NO + CN$. — Durch obige Versuche glau Étard und Bémont eine von Ihnen für *Ferrocyanüre* vor geschlagene Formel mit ringförmiger Bindung sehr wahrsch lich gemacht zu haben; in einigen der erwähnten, höchst man haft charakterisirten Körpern erblicken Sie Repräsentan zweier neuen Typen von *Eiscencyanverbindungen*, von Fe(CN) und $Fe(CN)_4R'_2$.

E. Mulder (2) hat Seine (3) Untersuchungen über die Eig

(1) Compt. rend. 99, 1024. — (2) Rec. Trav. chim. Pay-Bas 3, 25
(3) JB. f. 1883, 472.

schaften der *Cyansäure* fortgesetzt; wegen der Einzelheit kann auch diesmal wieder nur auf das Original verwiesen werden. Von den Resultaten, zu welchen die neue Untersuchung „scheint führen zu können“ sei hervorgehoben, dafs für das feste *Bromcyan* und *Chlorcyan* die Formel $(CNBr)_3$ resp. $(CNCl)_3$ sich ergeben haben; ferner, dafs die *Verbindung* $C_3N_3(OC_2H_5)_2NH_2$ sich durch Einwirkung von Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur auf den normalen *Cyanursäure-Aethyläther* bildet, sowie, dafs sie sich mit Brom und Quecksilberchlorid vereinigt.

Ponomareff (1) untersuchte die Aether der *Cyanursäure*. Der *Methyl-* und *Aethyläther* wurden aus den Natriumalkoholaten mit *Bromcyan* und dessen Polymeren, sowie *Jodcyan*, gewonnen; sie verbinden sich mit Quecksilberchlorid. Bei 180 bis 200° verwandelt sich der Aethyläther in *Isocyanursäure-Aethyläther*; wässeriges Barythydrat führt ihn bei mäfsiger Wärme in *diäthylisocyanurs. Baryum* über. Aus dem entsprechenden Bleisalze läfst sich mit Jodäthyl der Triäthyläther regeneriren. Beim Verseifen der Cyanursäureäther mit Aetzkali entstehen Salze der gewöhnlichen Cyanursäure; aus derem Silbersalze bei 100° durch Jodmethyl oder Jodäthyl nicht nur Aether der Isocyanursäure, sondern auch die zuerst erwähnten Aether der Cyanursäure. Bei 180° entstehen auf gleiche Weise aus dem Mono- und dem Dikaliumcyanurat: aus ersterem *Isocyansäure-Diäthyl-*, aus letzterem *Isocyansäure-Triäthyläther*.

G. Calmels (2) untersuchte, ob auch andere *Cyanüre* als das des Silbers mit *Alkyljodiden* Carbylamine liefern können. *Quecksilbercyanid* und *Jodmethyl* setzten sich bei 110° zu einer rothen, theerigen Masse um, die aus Quecksilberjodid und polymerisirtem Aethylcarbylamin bestand; *Zinkcyanid* und *Aethyljodid* wirkten beim Erhitzen am Rückflufskühler nur sehr langsam unter Bildung von Carbylamin aufeinander. *Jodcyan* und *Zinkäthyl* setzten sich bei Gegenwart von Aether zu Zinkcyanid und Jodäthyl um; *Jodmethylzink* $Zn(CH_3)J$ hingegen reagirte

(1) Bull. soc. chim. [2] **42**, 315 (Corresp.). — (2) Compt. rend. **99**, 239; J. pr. Chem. [2] **30**, 137 (Ausz.).

mit Jodcyan — gleichfalls bei Anwesenheit von Aether — z
lich heftig und zwar entstanden Jodzink, Cyanzink, Jodmethyl
Carbylamin. — *Quecksilbermethyl* und *Jodcyan* (mit Aether
dünnt) gaben, je nach der Temperatur, verschiedene Prod
bei 50° entstand Quecksilbercyanid, bei 110° dagegen Qu
silberjodid und neben diesem Aethylcarbylamin. — Aus
*miniumäthyl* und ätherischem *Jodcyan* bildeten sich Alumin
jodid und *Propionitril* $C_2H_5CN$. — Calmels schließt aus d
Versuchen, daſs es auch unter den einfachsten Cyanderiv
Cyanüre und Isocyanüre gebe.

Auch E. Divers und M. Kawakita (1) haben die
wirkung von Salzsäure auf *Knallquecksilber* untersucht und
statirt, daſs sich hierbei, neben geringen Mengen von Que
berchlorür und Blausäure, im Wesentlichen Quecksilberchl
salzs. Hydroxylamin und Ameisensäure bilden (2). Oxal
konnten Sie weder bei dieser Zersetzung, noch bei der d
Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff hervorgerufenen
weisen. (Nach Ihnen besitzt *salzs. Hydroxylamin* merklich
Reaction.) — Die Angaben von Liebig (3), daſs beim Einl
salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von Silber
sich *Knallsilber* bilde, fanden Sie nur dann bestätigt, wenn Si
erhöhter Temperatur arbeiteten; wenn Silbernitrit bei Ge
wart von Alkohol durch Salpetersäure zersetzt wird, bildet
kein Fulminat. — Versuche zur Darstellung von *Knallk*
blieben ergebniſslos; beim Einleiten von salpetriger Säure in
holisches Kupfernitrat bildet sich Kupferoxalat. — An
Versuche knüpfte A. Divers (4) eine kritische Besprec
der bisher für die *Knallsäure* vorgeschlagenen Formeln und s
für dieselbe schlieſslich die folgende auf: [-C(OH)=N-O-N=C
—H. E. Armstrong (5) findet dagegen die nachstehende Fo
als die den Sachverhalt am besten wiedergebende: [-C(C
C(=N-OH)-O-N=]. — Die Zersetzung des *Knallsilbers* d

(1) Chem. Soc. J. 45, 13, 27, 76; vgl. diesen Bericht S. 4
(2) JB. f. 1882, 378; f. 1883, 473. — (3) Ann. Chem. Pharm. 5, 2
(4) Chem. Soc. J. 45, 19. — (5) Chem. Soc. J. 45, 25.

Salzsäure erfolgt nach E. Divers und M. Kawakita (1) nicht in so einfacher Weise wie die des Quecksilbersalzes; neben Hydroxylamin, Ameisensäure, Chlorsilber entstehen auch Ammoniak und eine complicirt zusammengesetzte chlor- und stickstoffhaltige Säure.

G. Calmels (2) brachte, um *Aether der Knallsäure* darzustellen, *Knallsilber* mit Jodalkylen zur Wechselwirkung, ohne indessen sein Ziel erreichen zu können. Als Er Knallsilber mit ätherischem Jodmethyl im geschlossenen Rohr 24 Stunden auf 50° erwärmte, resultirte eine Lösung von *Methylcarbylamin* sowie ein pulveriges Gemenge von Jodsilber und einem Körper, den Er *β-Nitroäthylen* nennt. Bei Anwendung von Jodäthyl unter übrigens denselben Bedingungen entstanden *Aethylcarbylamin* und *β-Nitropropylen*. Calmels glaubt, dafs erstere Reaction nach folgender Gleichung verlaufe: $C=N(Ag)=C(Ag)-N=O_2 + 2 CH_3J = 2 AgJ + C=N-CH_3 + CH_2=CH-NO_2$, dafs sich aber intermediär eine Verbindung $C=N(CH_3)=C(CH_3)-NO_2$, also der gesuchte Aether, bilde. Um sie zu erhalten, liefs Er nun die Umsetzung bei gewöhnlicher Temperatur verlaufen; nach 4 bis 5 Tagen wurde die ätherische Lösung filtrirt und verdunstet, wobei sich vorübergehend der Geruch nach Chlorpikrin bemerkbar machte, der, nach Calmels, wahrscheinlich von dem Aether der Knallsäure herrührte. Im Wesentlichen jedoch verlief auch jetzt die Umsetzung in oben angegebener Weise; nur dafs an Stelle der in Aether unlöslichen braunen harzigen β-Nitrilene die in Aether löslichen farblosen flüssigen α-Nitrilene entstanden waren. Näher sind diese Substanzen nicht beschrieben; die α-Nitrilene sind nach Calmels Nitroverbindungen, z. B. $CH_2=CH-NO_2$, die β-Nitrilene hingegen bestehen aus Oximiden: $[-C(NOH)-CH_2-C(NOH)-C-CH_2-]$. — Calmels unterscheidet vier Typen der Formel $C_2NH_3$ erstens das *Nitril* $CH_3-CN$, dann das *Metanitril* $CH_2=[-CH=N-]$, ferner das *Carbylamin* $C=N-CH_3$ und endlich das *Carbanil* $C=NH=CH_2$, welches letztere die

(1) Chem. Soc. J. 45, 75. — (2) Compt. rend. 99, 794; J. pr. Chem. [2] 30, 319 (Ausz.).

Muttersubstanz der *Knallsäure* C=NH=CH–$NO_2$ ist. — der Einwirkung von Salzsäure auf *Knallsilber* soll, nach Caln neben Hydroxylaminderivaten auch *Knallsäure* entstehen.

A. Ehrenberg (1) wies nach, dafs *Knallquecksilber* Salzsäure nach der Gleichung : $C_2HgN_2O_2 + 2HCl + 4H_2$ $2H_2CO_2 + 2NH_3O + HgCl_2$ vollständig in Ameisensäure, droxylamin und Quecksilberchlorid zerlegt wird, und dafs durch secundäre Reactionen sehr geringe Mengen von Q silberchlorür, Kohlensäure und Kohlenoxyd entstehen. complicirter verläuft dagegen die Einwirkung von Chlorwa stoff auf Knallquecksilber bei Gegenwart von Aether, aber schlufs von Wasser. Der Aether enthält schliefslich eine bindung, die explosionsartig sich zersetzt, sobald der verdunstet ist. Schüttelt man die ätherische Lösung mit moniak, so entsteht eine gelbbraune ammoniakalische Flü keit, die durch geringe Mengen eines gelben, pulverigen, analysirten Niederschlags getrübt ist. Aus der vom Aether Niederschlage getrennten Lösung setzen sich nach einiger unter Entwicklung eines Gases krystallinische Partikelchen der Zusammensetzung $C_3H_4N_4O_2$, vielleicht *Fulminur* $(C_3H_2N_3O_2)NH_2$ ab. Das rothgelbe quecksilberhaltige F von dieser Verbindung wird zur Vertreibung des Ammo gekocht; beim Erkalten scheiden sich geringe Mengen von K quecksilber aus; die von diesem getrennte Flüssigkeit übers man mit Schwefelsäure und schüttelt wiederholt mit Aether Letzterer nimmt im Wesentlichen zwei Verbindungen auf : d ihm schwerer lösliche *Isofulminursäure* $C_3H_3N_3O_3$ und, Ehrenberg vermuthet, eine leichter lösliche *Amidofulm säure* $(C_3H_2N_3O_3)NH_2$. — Das *Fulminuramid* krystallisirt Wasser, dem man etwas Schwefelsäure zugesetzt hat, in farblosen langen Nadeln; aus concentrirten Lösungen sch es sich in Körnern ab. Mit Silbernitrat verbindet es sic $2C_3H_4N_4O_2 . AgNO_3$, feinen weifsen lichtbeständigen Nadeln in Wasser wenig löslich sind. Eine Verbindung $C_3H_4N$

(1) J. pr. Chem. [2] **30**, 38 bis 68; vgl. JB. f. 1883, 473; ferner Bericht S. 478 und vorstehende Abhandlung.





$AgNO_3$ besteht aus rhombischen Prismen. Das *Kupferoxydammoniak*salz $2C_3H_4N_4O_2 . CuO . 2NH_3$ ist ein hellblauer, selbst in kochendem Wasser unlöslicher Niederschlag. — *Isofulminursäure* ist in Wasser und Alkohol leicht löslich; beim Verdunsten der wässerigen Lösung hinterbleibt sie als undeutlich krystallinische Masse. Ihre Lösung giebt mit Silbernitrat, aber nicht mit Kupferammoniak, Bleiacetat oder Quecksilberchlorid einen Niederschlag. Das *Silber*salz $C_3H_2N_3O_3Ag$ krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen Nadeln; das *Ammonium*salz $C_3H_2N_3O_3NH_4$ besteht aus mikroskopischen, in Alkohol schwer löslichen Prismen; das *Baryum*salz $(C_3H_2N_3O_3)_2Ba$ aus rhombischen Tafeln, deren spitze Winkel abgerundet sind. — Die *Amidofulminursäure* wurde nur in Form ihres *Ammonium*salzes $C_3H(NH_2)N_3O_3(NH_4)$, welches in kleinen Nadeln von rhombischem Querschnitt krystallisirt, untersucht. Mit Eisenchlorid giebt dessen Lösung eine höchst intensive blutrothe Färbung; durch Aether wird das färbende Salz nicht aufgenommen. — *Rhodanwasserstoffsäure* wirkt auf *Knallquecksilber* unter Bildung von Kohlensäure, *Rhodanammonium* und *Rhodanquecksilber* : $C_2HgN_2O_2 + 4HCNS + 2H_2O = 2CO_2 + Hg(CNS)_2 + 2NH_4CNS$; die beiden letzteren vereinigen sich zu einem *Doppelsalze* $Hg(CNS)_2 . 2NH_4CNS$, welches in wohl ausgebildeten wasserhellen, sehr hygroskopischen Krystallen krystallisirt und aus dem durch Ammoniak die schon von Fleischer (1) beschriebene Verbindung $4HgC_2N_2S_2 . 6NH_3 . H_2O$ dargestellt werden kann. Dieses Salz verwandelt sich an feuchter Luft in einen gelben pulverigen Körper, für den Ehrenberg, in Uebereinstimmung mit Philipp (2), die Formel $N_2H_2HgCS . HgO$ fand. — *Rhodanammonium* zersetzt das *Knallquecksilber* zu fulminurs. Ammonium, Rhodanquecksilber, Quecksilberoxyd, Kohlensäure und Ammoniak : $2C_2N_2O_2Hg + 2H_2O + 2CNSNH_4 = C_3H_2N_3O_3(NH_4) + HgC_2N_2S_2 + HgO + CO_2 + 2NH_3$. Die zwei zuerst genannten Salze vereinigen sich zu einer bei 150° schmelzenden Doppelverbindung *Quecksilberrhodanid-Ammoniumfulminurat* $HgC_2N_2S_2 . C_3H_2N_3O_3$

(1) JB. f. 1875, 238. — (2) JB. f. 1876, 319.

($NH_4$), die durch Wasser in ihre Componenten zerlegt wi
Nach Ehrenberg sprechen diese Versuche, auf deren E
heiten hier näher nicht eingegangen werden konnte, geg
Auffassung der *Knallsäure* als Nitroacetonitril.

L. Scholvien (1) hat aus *Knallquecksilber* durch Na
amalgam *Knallnatrium* und aus diesem durch Schwefe
zwei in Aether lösliche *Säuren* dargestellt, welche beide
der Formel n CHNO zusammengesetzt sind. Die Lösun
einen färbt sich mit Eisenchlorid blutroth und giebt mit S
nitrat einen rothen, mit Quecksilbernitrat und mit Blei
einen gelben Niederschlag. Die Säure schmilzt bei 8
Aus Knallnatrium wurde mit salpeters. Silber *Knallsilb*
halten, auf welches Scholvien Jodäthyl, Schwefelkalium,
Anilin einwirken liefs; die dabei entstehenden Substanzen
nicht näher beschrieben. — Bei Einwirkung von *Schwefe*
*stoff* auf *Knallquecksilber* bilden sich unter Kohlensäureent
lung Schwefelquecksilber, Schwefelharnstoff - Rhodanqueck
und Harnstoff.

W. Hentschel (2) empfiehlt, zur Darstellung von *P*
*cyanat* $CONC_6H_5$ *Chlorkohlenoxyd* entweder über geschmo
*Carbanilid* $CO(NHC_6H_5)_2$ oder, was noch bequemer ist,
geschmolzenes *salzs. Anilin* zu leiten. In beiden Fällen i
Ausbeute eine sehr gute. — Salzsäurehaltiges Phenylc
erstarrt nach einiger Zeit, wohl in Folge der Bildung
Verbindung von Chlorwasserstoff mit dem Cyanat.

Nach A. Lidow (3) scheidet sich bei der *Elektrolyse*
gesättigten Lösung von *Rhodanammonium* unter Anwe
von Platinelektroden *Pseudoschwefelcyan* $C_3N_3HS_3$ an der
tiven Elektrode ab; aufserdem entsteht wahrscheinlich
*Perthiocyansäure*. Bei der Elektrolyse verdünnter Säuren
sich nur wenig Pseudoschwefelcyan; bei Anwendung von
lenelektroden scheidet sich gleichzeitig Schwefel ab, wä
bei Bleielektroden Ammoniak entweicht und Bleirhodanid

(1) J. pr. Chem. [2] 30, 90. — (2) Ber. 1884, 1284. — (3) Bu
chim. [2] 42, 316 (Corresp.); Ber. 1884 (Ausz.), 252.

steht. — Lidow hielt den Farbstoff „*Kanarin*“ (1) für Pseudoschwefelcyan. Nach Markownikoff (2) jedoch wird das Kanarin, welches von Miller entdeckt worden ist, durch Oxydation von Rhodankalium mit Salzsäure und chlors. Kali erhalten und unterscheidet sich von dem Pseudoschwefelcyan in vielen Punkten. Um *Kanarin* darzustellen, giebt man zu einer Lösung von 1 Thl. *Rhodankalium* in 2 Thln. Wasser $^1/_{10}$ Thl. Kaliumchlorat und 1 Thl. Salzsäure. Nach Beendigung der Reaction fügt man nochmals dieselbe Menge Kaliumchlorat und Salzsäure hinzu. Während der ganzen Einwirkung läßt man die Temperatur nicht unter 80° sinken; während des Zufügens des Oxydationsmittels ist es jedoch zweckmäßig, zu kühlen. Der gewaschene Niederschlag wird in Kalilauge gelöst; durch Zusatz von Alkohol scheidet man dann ein Kaliumsalz des Kanarins ab und zersetzt dieses durch Salzsäure. Dasselbe ist ein rothbraunes metallisch-glänzendes Pulver, welches sich in Wasser, Aether oder Alkohol nicht löst; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich unter Entwicklung schwefliger Säure (Unterschied von Pseudoschwefelcyan). Nur die Alkalisalze des Kanarins sind löslich; die Salze der schweren Metalle und Erden bestehen aus gefärbten Niederschlägen. Kanarin färbt die ungebeizte Pflanzenfaser intensiv gelb.

Nach J.W. James (3) entstehen beim Einleiten von trocknem Chlor in *Rhodanäthyl* Salzsäure, festes *Chlorcyan* und *Dichloräthylsulfochlorid* $C_2H_3Cl_2SCl$, eine gelbe eigenthümlich riechende Flüssigkeit, welche bei 134 bis 135° unter theilweiser Zersetzung siedet: $3\,C_2H_5CNS + 18\,Cl = 3\,C_2H_3Cl_2SCl + C_3N_3Cl_3 + 6\,HCl$.

R. Wollner (4) erhielt durch Einleiten von *Cyan* in eine Lösung von *Natriumsulfhydrat*, die durch Wasserstoff vom überschüssigen Schwefelwasserstoff befreit worden war, *rubeanwasserstoffs. Natrium*: $2\,NaSH + 2\,CN = C_2N_2H_2Na_2S_2$. — Durch Erhitzen von *Rubeanwasserstoffsäure* mit *Jodmethyl* und

(1) In den JB. nicht übergegangen. — (2) Bull. soc. chim. [2] **42**, 328 (Corresp.). — (3) J. pr. Chem. [2] **30**, 316. — (4) J. pr. Chem. [2] **29**, 129.

Methylalkohol auf 150° entstanden neben gasförmigen schw
haltigen Producten *Trimethylsulfinjodid* $(CH_3)_3SJ$ und ge
Mengen von Oxamid. *Thiobenzamid* $C_6H_5CSNH_2$ lieferte
ähnlichen Bedingungen neben Benzoësäure-Methyläther gl
falls Trimethylsulfinjodid. — Die Producte der Einwirkung
*Cyan* auf *Thiacetsäure*, *Mercaptan* und *Mercaptide* kon
nicht rein erhalten werden. — Versuche, *Rubeanwasserstoff*
durch Erhitzen mit Quecksilberoxyd und Ammoniak oder A
zu entschwefeln, blieben ergebnißlos.

M. Nencki hatte früher (1) aus Chloressigsäure
Rhodanammonium eine Säure $C_3H_3NS_2O$, die *Rhodanins*
dargestellt und ihr die folgende Formel gegeben : HS-
CO-S-CN, während dagegen Liebermann für die
stehende eintrat : $S=C=[-S-CH_2-CO-NH-]$ (2). Jetzt g
Nencki, in Gemeinschaft mit Bourquin (3), Beweise
die Richtigkeit der von Ihm vertretenen Ansicht bringe
können. Durch Wasser wird nämlich Rhodaninsäure bei
in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Thiogl
säure zerlegt : $C_3H_3NS_2O + 3H_2O = CO_2 + H_2S +$
$+ CH_2(SH)CO_2H$, von Alkalien dagegen schon bei 80
Rhodanalkali und wahrscheinlich ein Anhydrid der Thiogl
säure gespalten : $2C_3H_3NS_2O + 2KHO = C_4H_6O_3S$
$2CNSK + H_2O$. Das Anhydrid besitzt noch die Eigens
ten einer Säure; nähere Angaben über dasselbe stehen bis
aus. — Mit *Benzaldehyd* vereinigt sich *Rodaninsäure* bei
genwart von Alkohol und concentrirter Schwefelsäure zu
*zylidenrhodaninsäure* : $C_3H_3NS_2O + C_6H_5CHO = C_{10}H_7$
$+ H_2O$, eine in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 200°
stallisirende Substanz, deren Alkalisalze nur in concent
Laugen schwerlöslich sind. Das *Silbersalz* $C_{10}H_6AgNS_2O$
steht aus einem gelbgrünen, beim Trocknen sich schwärze
Niederschlage. — *Aethylidenrhodaninsäure* $C_5H_5S_2NO$ wird
Erwärmen von Rhodaninsäure und Aldehydammoniak mi

(1) JB. f. 1877, 332, 674. — (2) JB. f. 1879, 359. — (3) Ber.
2277.

kohol und Salzsäure sowie nachheriges Verdünnen der Lösung mit Wasser in feinen gelben Nadeln erhalten. Sie schmilzt bei 147 bis 148°; ihr gelbes amorphes Bleisalz besitzt die Formel $(C_5H_4NS_2O)_2Pb$. — Durch Erwärmen mit alkalischen Laugen werden die zwei zuletzt beschriebenen Säuren unter Wasseraufnahme in ihre Generatoren zerlegt, von denen die Rhodaninsäure in der oben erwähnten Weise weiter zerfällt. — Auch *o-* und *p-Oxybenzaldehyd* liefern mit Rhodaninsäure krystallisirende Producte. — Nencki schreibt diesen Verbindungen die folgende Molekularformel zu : HS-C(=CH-R)-CO-S-CN.

Nach A. Verneuil (1) wirkt Jod auf *Selencyankalium* nach der Gleichung : $4 CNSeK + 4 J + H_2O = C_3N_3KSe_4 . H_2O + 3 KJ + CNJ$ ein. Um den neuen Körper $C_3N_3KSe_4 . H_2O$ darzustellen, giefst man in 10procentige Selencyankaliumlösung tropfenweise eine Lösung von 93 Thln. Jod und 120 Thln. Jodkalium in 100 Thln. Wasser; 15 ccm dieser Lösung genügen für 10 g Selencyankalium. Dabei trübt sich die Lösung, wird lebhaft roth und bald scheidet sich auf Zusatz jedes Tropfens der Jodlösung ein rother Niederschlag ab. Derselbe wird abfiltrirt, abgesaugt und abgeprefst und besitzt dann die angegebene Zusammensetzung; doch ist er meist mit circa 4 bis 5 Proc. Jodcyan verunreinigt. Aus dem Filtrate scheiden sich bei Zutritt der Luft noch voluminösere Krystalle der nämlichen Substanz aus. Dieselben sind glänzend rubinroth, besitzen einen an Blausäure und Selenwasserstoff erinnernden Geruch und zersetzen sich mit Wasser und feuchter Luft, unter Bildung wesentlich von Selen und Selencyankalium. Bei 120° erfolgt unter Entwicklung von Cyan eine ähnliche Zersetzung. In Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löst sich die neue Substanz nicht; durch Alkohol wird sie in Selen und *Perselencyankalium* $C_3N_3Se_3K$ zerlegt. Das letztere besteht aus grofsen, in Alkohol löslichen, widerlich riechenden Krystallen (vielleicht bedingen Selenwasserstoff oder Selenäthyl diesen Geruch), welche sich mit Wasser und in der Hitze zersetzen.

(1) Bull. soc. chim. [2] **41**, 18.

Masachika Shimosé (1) theilte mit, daſs sich *Te* in heiſser Cyankaliumlösung als *Tellurcyankalium* auflöse dann zwar durch Salzsäure, nicht aber durch den Sauers der Luft und durch alkalische Zuckerlösung wieder abgesc den werde.

Nach A. Michael und G. M. Palmer (2) lassen *Phenylisocyanat* $C_6H_5CNO$ und *Phenylurethan* $CO(NHC_6$ durch Erhitzen mit Fünffach-Schwefelphosphor leicht und zi lich vollständig in *Phenylsenföl* $C_6H_5CNS$ überführen. Bei wendung des Urethans soll sich auch eine geringe Menge Aethylmercaptan bilden. In gleicher Weise läſst sich *Aethylisocyanat Aethylsenföl* erhalten. Auch *Methylisocy* und *Kaliumisocyanat* setzen sich mit Phosphorpentasulfid u Entstehung schwefelhaltiger Verbindungen um.

Die Arbeit H. Steudemann's (3) über *m-Nitrophe senföl* wurde bereits besprochen (4).

---

### Nitrile, Cyanamid und Verwandtes.

G. Krüss (5) empfiehlt zur Darstellung von *Nitrilen* die Säuren mit *Rhodanblei* zu erhitzen : $2\,RCO_2H + Pb(CN$ $= 2RCN + PbS + H_2S + 2CO_2$. Auf diese Weise hat *Benzonitril* und *Zimmtsäurenitril* (7) in guter Ausbeute erhal — Den Schmelzpunkt des *Thiocinnamids* $C_6H_5CH{=}CH{-}CSNH$ fand Krüss zu 112°.

Fr. Gumpert (9) erhielt aus *Benzonitril* (10 Thln.) stark rauchender Schwefelsäure (7 Thln.), die Er unter Kühl zusammenbrachte, *Dibenzamid* $(C_6H_5CO)_2NH$ (10) und *Dib*

(1) Chem. News **19**, 157 (Corresp.). — (2) Am. Chem. J. **6**, 25 (3) Chem. Centr. 1884, 933 (Ausz.). — (4) JB. f. 1883, 476. — (5) 1884, 1766. — (6) JB. f. 1872, 682; f. 1878, 783, 778. — (7) JB. f. 364. — (8) JB. f. 1866, 365. — (9) J. pr. Chem. [2] **30**, 87. — (10) J 1876, 790; f. 1880, 713.

*imidoxyd* $C_{14}H_{12}N_2O$, aus welchem durch verdünnte Salzsäure Dibenzamid und nicht *Benzimidobenzoat*, wie Pinner und Klein (1) angegeben hatten, sich bildet. — Hierauf erwiderte A. Pinner (2), dafs durch Eintragen von Benzonitril in schwach rauchende, gekühlte Schwefelsäure sich immer, besonders wenn das Gemisch einige Zeit sich selbst überlassen bleibt, *Kyaphenin*, wenn auch nur in geringer Menge, bilde.

Nach G. Luckenbach (3) läfst sich nach der Methode von Barth und Senhofer (4), durch Destillation von Cyankalium und benzol-m-disulfosaurem Kalium reines *Isophtalonitril* nicht gewinnen, wenn die *m-Benzoldisulfosäure* nach der Vorschrift von Heinzelmann (5) dargestellt worden war. Dem Isophtalonitril sind immer geringe Mengen von Terephtalonitril beigemengt; die Angabe von Heinzelmann, dafs neben der m-Disulfosäure nur noch Monosulfosäure entstehe, ist also nicht richtig. Zu bemerken ist allerdings, dafs Luckenbach die rohe und nicht die durch Ueberführung in das Chlorid gereinigte Disulfosäure verarbeitete. Zur Trennung der Nitrile führt man das Gemenge derselben, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in seine erwärmte ammoniakalisch-alkoholische Lösung, in ein solches der entsprechenden Thiamide über. — *Terephtalthiamid* $C_6H_4(CSNH_2)_2$ ist ein gelbes, in Alkohol unlösliches Pulver, welches bei 263° schmilzt, sich aber schon vorher zum Theil in Schwefelwasserstoff und *Terephtalonitril* $C_6H_4(CN)_2$ (Schmelzpunkt 220°) zersetzt. — *Isophtalthiamid* $C_6H_4(CSNH_2)_2$ krystallisirt aus Alkohol, in dem es sich in der Kälte nur schwer löst, in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 199 bis 200°. Durch Erhitzen seiner alkoholischen Lösung mit wässerigem Bleiacetat läfst sich aus ihm sehr leicht Isophtalonitril (Schmelzpunkt 157°) darstellen. Aus diesem kann man nun leicht, durch Einleiten von Chlorwasserstoff in seine mit Alkohol (2 Mol.) versetzte Benzollösung oder, noch besser, in seine Essigätherlösung den *salzs. Isophtalimidoäthyläther* $C_6H_4[-C{\equiv}(=NH, -OC_2H_5)]_2 . HCl$

(1) JB. f. 1878, 388. — (2) J. pr. Chem. [2] 30, 125. — (3) Ber. 1884, 1428. — (4) JB. f. 1875, 619. — (5) JB. f. 1876, 655; f. 1877, 843.

gewinnen. Er schmilzt über 270° unter Zersetzung in Cl
äthyl und *Isophtalamid* $C_6H_4(CONH_2)_2$ (Schmelzpunkt
270°) (1); in wässeriger Lösung zersetzt er sich zu Ammoni
chlorid und Isophtalsäureäther. *Isophtalimidoäthyläther* s
besteht aus kleinen, brennend schmeckenden Nadeln, die bei
schmelzen und in Alkohol und Aether leicht löslich sind.
stärkerem Erhitzen zerfällt er in Alkohol und Isophtalonitri
*Isophtalimidomethyläther* $C_6H_4[-C\equiv(=NH, -OCH_3)]_2$ schmilzt
59 bis 62°. — *Isophtalamidin* $C_6H_4[-C\equiv(=NH, -NH_2)]_2$ s
man aus dem salzs. Aethyläther durch alkoholisches Ammo
dar. Es läfst sich aus dem zuerst entstehenden salzs. Salz d
concentrirteste Natronlauge in Form eines bald krystallinisch
starrenden Oeles abscheiden. In Aether und Benzol ist diese
unlöslich; von Wasser und Alkohol wird sie dagegen unge
leicht aufgenommen. Das *Chloroplatinat* $C_8H_{10}N_4 . PtCl_6H_2$
steht aus rothen glänzenden, in Wasser und in Alkohol sc
löslichen Krystallen. Das *Sulfat* krystallisirt in glasglänze
Blättchen, das *Nitrat* in leicht löslichen Nadeln. Die *Si*
verbindung $C_8H_8N_4Ag_2$ ist ein amorpher weifser Niedersc
Beim Erhitzen mit Natriumacetat und Eisessig geht Isop
amidin in eine Verbindung $C_{16}H_{15}N_5O_2$, vielleicht $C_6H_4(CON$
$C(=NH)-NH-C(=NH)C_6H_4CONH_2$, über, welche in den üblic
Lösungsmitteln unlöslich ist und nur bei längerem Kochen
concentrirter Kalilauge oder Erhitzen mit Salzsäure auf
unter Wasseraufnahme sich in Ammoniak und Isophtals
verwandelt. — *Salzs. Isophtalimidothioäthyläther* $C_6H_4[-C\equiv(=$
$-SC_2H_5)]_2 . 2HCl$ kann aus dem Nitril mit Aethylmerca
dargestellt werden, indem man beide in Essigäther löst und
Chlorwasserstoff bis zur Sättigung in diese Lösung leitet.
besteht aus kleinen warzigen Krystallen; in wässeriger Lö
zerfällt er leicht zu Salmiak und *Isophalsäurethioäthylä*
$C_6H_4(COSC_2H_5)_2$. — *Salzs. Terephtalamidin* $C_6H_4[-C\equiv(=$
$-NH_2)]_2 . 2HCl$ besteht aus glänzenden, in Alkohol unlösli
Krystallen, das entsprechende *Sulfat* aus kleinen Säulen,

(1) JB. f. 1880, 862.

*Nitrat* aus dünnen langen Nadeln. Die freie Base wurde in reinem Zustande nicht erhalten.

G. Luckenbach (1) stellte einige Derivate des *Benzylcyanids* dar. Er sättigte eine gekühlte Lösung derselben (1 Mol.) in absolutem Alkohol (1 Mol.) mit trockenem Chlorwasserstoff und erhielt dadurch einen Syrup, der wahrscheinlich aus der Verbindung $C_6H_5CH_2C\equiv(-NH_2, -OC_2H_5, -Cl) . HCl$ bestand und aus welchem sich beim Stehen über Natronkalk und Schwefelsäure Krystalle von *salzs. Phenylacetimidoäthyläther* $C_6H_5CH_2C\equiv(=NH, -OC_2H_5) . HCl$ absetzten. Dieselben sind leicht löslich in Alkohol und in Wasser, fast unlöslich in Benzol und in Aether, erweichen bei 60° und schmelzen bei 85°; bei welcher Temperatur die Verbindung vollständig in Chloräthyl und *Phenylacetamid* $C_6H_5CH_2CONH_2$ (Schmelzpunkt 156°) zerfällt. — Der *Phenylacetimidoäthyläther* selbst ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die sich beim Aufbewahren unter Bildung von Phenylacetamid dunkel färbt und bei der Destillation in Alkohol und Benzylcyanid zerfällt. — Das salzs. Salz zersetzt sich in wässeriger Lösung nach und nach zu Salmiak und Phenylessigsäureäther $C_6H_5CH_2CO_2C_2H_5$. — Durch Erhitzen des Aethers mit Essigsäureanhydrid bildet sich sehr leicht *Phenylacetimidoacetat* $C_6H_5CH_2\equiv(=NH, -C_2H_3O_2)$, weiſse Nadeln vom Schmelzpunkt 129°. — Aus dem salzs. Salz des Aethers läſst sich mittelst Ammoniak *Phenylacetamidin* $C_6H_5CH_2\equiv(=NH, -NH_2)$ (2), aus diesem durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wieder das Phenylacetimidoacetat darstellen; kaltes Essigsäureanhydrid hingegen verwandelt das Amidin in ein bei 172 bis 173° schmelzendes *Diacetat* $C_6H_5CH_2\equiv(=NC_2H_3O, NHC_2H_3O)$. — Ferner stellte Luckenbach aus dem salzs. Salz des Aethers und den betreffenden Aminen noch folgende Verbindung dar: *symmetrisches Dimethylphenylacetamidin* $C_6H_5CH\equiv(=NCH_3, -NHCH_3)$, eine krystallinische, stark laugenhaft schmeckende Base, deren Chloroplatinat krystallisirt; *unsymmetrisches Dimethylphenylacetamidin* $C_6H_5CH\equiv[=NH, -N(CH_3)_2]$, welches nur in Form eines kry-

(1) Ber. 1884, 1421. — (2) JB. f. 1876, 710.

stallisirenden schwer löslichen Chloroplatinats gewonnen w
*Diphenylphenylacetamidin* $C_6H_5CH\equiv(=NC_6H_5, -NHC_6H_5)$,
Nadeln und Blätter, die bei 107 bis 108° schmelzen. *Di*
*phenylacetamidin* konnte nicht erhalten werden.

F. Berger (1) empfiehlt, zur Darstellung von *Phenyl*
*amid* $CN . NHC_6H_5$ Phenylthioharnstoff, den man zweckn
nach der Vorschrift von Clermont aus Anilinchlorhydra
Rhodanammonium bereitet (2), in stark alkalischer Lösung
Eintragen einer Bleizuckerlösung zu entschwefeln. Auf 1
Phenylthioharnstoff wendet man 25 Thle. krystallisirten neu
Bleiacetats an.

E. Berger (3) beschrieb Seine Versuche über die E
kung von *Phenylcyanamid* auf *Acetamid* ausführlicher (4), ind
ohne auch jetzt Aufklärung über die Natur der bei dieser
setzung entstehenden Producte geben zu können. Beim
schmelzen der beiden Substanzen mit einander entweichen
lebhafter Reaction ammoniakalisch riechende Gase und es
sich ein Sublimat von Ammoniumcarbonat und -dicarbonat.
wässerige Auszug der Schmelze enthält im Wesentlichen
anilid; das ungelöst gebliebene giebt an heifsen Alkohol
*Basen* $C_{39}H_{17}N_{11}$ oder $C_{39}H_{15}N_{11}$ (Schmelzpunkt 222°)
$C_{15}H_{16}N_6$ (Schmelzpunkt 212 bis 213°) ab. Das salzs. Sal
ersteren scheidet sich, Krystallalkohol enthaltend, in Nadel
wenn Chlorwasserstoff in den alkoholischen Auszug geleitet
es schmilzt bei 254 bis 256°. Das salzs. Salz der zweiten
schmilzt bei 252°. — Auf Angaben über Löslichkeit
Basen, über Eigenschaften ihrer Salze, über ihr Verhalte
der Oxydation und Bromirung sei verwiesen.

Nach P. Friedländer (5) ist die von Mähly und Ih
früher durch Reduction von *p-Nitrophenylnitroacrylsäureäth*
$C_6H_4(NO_2)CH{=}C(NO_2){-}CO_2C_2H_5$ erhaltene Base $C_8H_8N$

(1) Monatsh. Chem. **5**, 217; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **89**, 7
(2) JB. f. 1876, 758. — (3) Monatsh. Chem. **5**, 451; Wien. Aca
(2. Abth.) **90**, 280. — (4) JB. f. 1881, 327. — (5) Ber. 1884, 2
(6) JB. f. 1883, 819. — (7) = Dinitrozimmtsäure-Aethyläther.

*Amidobenzylcyanid* $C_6H_4(NH_2)CH_2CN$ (1). Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 130° liefert sie *p-Amidophenylessigsäure* $C_6H_4(NH_2)CH_2CO_2H$ (2). — Aus dem noch nicht näher beschriebenen *m-Nitrophenylnitroacrylsäureäther* entstand bei der Reduction *m-Amidobenzylcyanid*.

R. Wollner (3) hat in der früher von E. v. Meyer (4) für das Kyanäthin angegebenen Weise aus dem *Kyanmethin* (5) $C_6H_9N_3$ durch salpetrige Säure oder durch Salzsäure eine *Oxybase* $C_6H_8N_2O$ dargestellt, welche aus Benzol in weißsen Nadeln vom Schmelzp. 192° krystallisirt und gut krystallisirende Salze liefert. Mit Chlorphosphor behandelt, geht sie in eine mit Wasserdämpfen flüchtige flüssige Base wahrscheinlich der Zusammensetzung $C_6H_7ClN_2$ über. Beim Erhitzen der Oxybase mit Jodmethyl auf 150° entstehen jodwasserstoffsaure Salze methylirter Ammoniake, vorwiegend Tetramethylammoniumjodid.

C. Riefs (6) erhielt *Monobromkyanäthin* $C_9H_{14}BrN_3$ neben geringen Mengen von Tribromkyanäthin durch Erhitzen gleicher Theile Brom und Kyanäthin bei Gegenwart wässeriger Bromwasserstoffsäure auf 80 bis 100°. Vorübergehend bildet sich ein anfangs öliges, dann krystallinisch erstarrendes Polybromid. Monobromkyanäthin besteht aus kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 153°; es löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform und bildet mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure rhombisch krystallisirende *Salze*. Das *Chloroplatinat* $(C_9H_{14}BrN_3)_2 . PtCl_6H_2$ krystallisirt in rhombischen Octaëdern, das *Goldchloriddoppelsalz* $C_9H_{14}BrN_3AuCl_4H$ in citronengelben glänzenden Blättchen. Eine Verbindung mit *Quecksilberchlorid* krystallisirt aus Alkohol in seideglänzenden Nadeln. Monobromkyanäthin, seine Derivate und auch die in Nachstehendem beschriebenen anderen Basen besitzen einen eigenthümlichen, unangenehmen Geruch. — *Aethoxykyanäthin*

(1) JB. f. 1870, 802; f. 1882, 916. — (2) JB. f. 1880, 854. — (3) J. pr. Chem. [2] **29**, 131. — (4) JB. f. 1880, 397; f. 1882, 375; f. 1883, 490. — (5) JB. f. 1868, 688; f. 1871, 696. — (6) J. pr. Chem. [2] **30**, 145 bis 171.

$C_9H_{14}(OC_2H_5)N_3$, aus Monobromkyanäthin mit Natriumalko dargestellt, bildet rhombische Blättchen, sublimirt bereits 100°, schmilzt bei 125° und ist in Wasser ziemlich leich mit alkalischer Reaction löslich. Ueber 300° destillirt es u setzt; es fällt Kupferoxyd und Bleioxyd aus ihren Lösun seine *Salze* krystallisiren gut und sind leicht löslich. Die S *nitrat*verbindung $C_{11}H_{19}ON_3 . AgNO_3$ krystallisirt aus W in zugespitzten Prismen, das *Chloroplatinat* $2 C_{11}H_{19}ON_3 . Pt$ in orangegelben gekreuzten Nadeln, das *Goldchloriddopp* $C_{11}H_{19}ON_3 . AuCl_4H$ in citronengelben Nadeln. — *Aethoxy kyanäthin* $C_9H_{12}(C_2H_5O)N_2OH$ entsteht aus dem Aethoxy äthin, wenn es in Eisessiglösung mit salpetriger Säure beha wird. Die neue Base schmilzt bei 51°; ihre wässerige Lö welche neutral reagirt, trübt sich beim Erwärmen. Eine S verbindung hat die Zusammensetzung $C_{11}H_{17}AgN_2O$ Durch Erhitzen von Aethoxykyanäthin mit concentrirter säure auf 180 bis 200° entsteht neben Aethylchlorid und ammonium wahrscheinlich eine *Base* $C_9H_{12}(OH)_2N_2$. — *Met kyanäthin*, $C_9H_{14}(OCH_3)N_3 . H_2O$, analog der Aethoxyverbi dargestellt, nur unter Anwendung eines Ueberschusses a triummethylat, krystallisirt aus Wasser in grofsen rhombi Krystallen. Es schmilzt bei 130°, sublimirt aber bereits be seine Lösung reagirt alkalisch und schmeckt — ebenso w der Aethylverbindung — bitter und brennend. Das *Goldch* salz $C_{10}H_{17}ON_3 . AuCl_4H$ krystallisirt in Nadeln oder Blätt das *Chloroplatinat* $2 C_{10}H_{17}ON_3 . PtCl_6H_2$ in spitzen Rhombo das *Silbernitrat*doppelsalz $C_{10}H_{17}ON_3 . AgNO_3$ in Nadeln *Quecksilberchlorid*doppelsalz in tetragonalen Prismen. — *M oxyloxykyanäthin* $C_9H_{12}(CH_3O)N_2(OH)$, aus der vorigen durch salpetrige Säure dargestellt, krystallisirt in Prismen. *Galdchlorid* und mit *Silbernitrat* giebt es die Verbind $C_{10}H_{16}O_2N_2 . AuCl_4H$ und $C_{10}H_{15}AgN_2O_2 . {}^1/_2 H_2O$. — *Brom* zerstörend auf *Methoxylkyanäthin* ein. — Mit Salzsäure au erhitzt zerfällt *Monobromkyanäthin* unter Wasseraufnahme in moniak und in die schon von v. Meyer (1) beschriebene, be

(1) JB. f. 1882, 378.

schmelzende *Bromoxybase* $C_9H_{12}BrN_2(OH)$. In concentrirten Säuren löst sich dieselbe; durch Wasser wird sie aus diesen Lösungen wieder abgeschieden. — Mit *Anilin* setzt sich *Monobromkyanäthin* bei 200 bis 230° zu bromwasserstoffs. Anilin und *Anilidkyanäthin* $C_9H_{14}(NHC_6H_5)N_3$ um, welches aus Alkohol in glänzenden harten Nadeln vom Schmelzpunkt 125° krystallisirt. Durch Erwärmen unter Wasser schmilzt die Base zu einem Oel. — Die Umsetzungen des *Bromkyanäthins* mit Natrium, Essigsäureanhydrid, alkoholischem Ammoniak und mit Chlorzink-Ammoniak wurden eingehender nicht untersucht; durch alkoholisches *Cyankalium* wird Bromkyanäthin in Kyanäthin zurückverwandelt. — *Tribromkyanäthin* $C_9H_{12}Br_3N_3$ bildet sich, wennn Kyanäthin mit Brom, welches in Chloroform gelöst ist, auf 100° erhitzt wird. Es krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, schmilzt bei 126°, ist in Wasser fast unlöslich und wird aus seinen Lösungen in concentrirten Säuren durch dasselbe wieder abgeschieden. Durch salpetrige Säure entsteht aus ihm eine *Tribromoxybase* $C_9H_{10}Br_3N_2(OH)$, die in kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 149° krystallisirt, sich in Natronlauge löst und aus derselben selbst durch Kohlensäure wieder abgeschieden wird, wonach diese Verbindung wohl nicht ganz mit Recht als „Base" bezeichnet wird *(K.)*. — *Trichlorkyanäthin* $C_9H_{12}Cl_3N_3$ wird beim Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung von Kyanäthin erhalten. Es krystallisirt in perlmutterglänzenden rhombischen Blättchen vom Schmelzpunkt 110° und ist in seinen Eigenschaften dem Tribromkyanäthin vollkommen ähnlich. Durch salpetrige Säure bildet sich daraus eine in feinen Nadeln krystallisirende *Trichloroxybase* $C_9H_{10}Cl_3N_2(OH)$, welche bei 132° schmilzt; durch alkoholisches Natron entsteht aus ihm wahrscheinlich *Triäthoxykyanäthin* $C_9H_{12}(C_2H_5O)_3N_3$, durch alkoholisches Ammoniak vermuthlich *Triamidokyanäthin* $C_9H_{12}(NH_2)_3N_3$. Concentrirte Schwefelsäure ist auf Trichlorkyanäthin selbst beim Erwärmen ohne Einwirkung; concentrirte Salpetersäure erzeugt mit ihm schon in der Kälte, unter Stickstoffentwicklung, die Trichloroxybase. Wird die letztere mit Fünffach-Chlorphosphor gelinde erwärmt, so zersetzt sie sich

unter lebhafter Reaction, wahrscheinlich nach folgender chung : $C_9H_{10}Cl_3N_2(OH) + PCl_5 = C_9H_{10}Cl_4N_2 + POC$ HCl, unter Bildung eines Oeles, aus dem sie durch co trirte Schwefelsäure wieder regenerirt werden kann. Jodwa stoff reducirt die Trichloroxybase bei höherer Temperatu der, gleichfalls schon durch v. Meyer beschriebenen Oxy $C_9H_{13}N_2(OH)$ vom Schmelzpunkt 156° (2). — *Monojodk äthin* $C_9H_{14}JN_3$ wurde durch allmählichen Zusatz von co trirter Salpetersäure zu einer gelinde erwärmten Lösung Kyanäthin (1 Thl.) und Jod (1½ Thle.) in verdünnter Sc felsäure und nachheriges Ausfällen mit Natronlauge in spitzten kleinen Prismen erhalten. Es schmilzt bei 152° Zersetzung und löst sich sowohl in Säuren als auch in caustis Alkalien. Mit Jod vereinigt es sich zu einem Polyjodid, ches in grünschimmernden Blättchen krystallisirt; durch tronlauge, Ammoniak, Zink und Schwefelsäure wird es Rückbildung von Kyanäthin angegriffen. Das *Goldchl doppelsalz* $C_9H_{14}JN_3 . AuCl_4H$ krystallisirt in orangegelben chen; ein Chloroplatinat war nicht zu erhalten. Gegen petrige Säure zeigt sich Monojodkyanäthin indifferent; rauchende Salpetersäure dagegen wird es — in Eisessig löst — unter Stickstoffentwicklung in eine bei 157° schmelz *Monojodoxybase* $C_9H_{12}JN_2(OH)$ übergeführt; verdünnte Salpetersäure dagegen oder concentrirte Salzsäure e gen aus ihm bei 180° die bereits erwähnte Oxybase $C_9H$ (OH). — Mit *Jod* vereinigt sich *Kyanäthin* sehr leich einem *Polyjodid*, welches in metallglänzenden Nadeln stallisirt.

F. Tiemann (3) beschreibt, zum Theil in Gemeins mit P. Krüger (4), eine neue Klasse von Körpern, die *A oxime*, welche bei Einwirkung von *Hydroxylamin* auf *N* entstehen : $R{-}CN + NH_2OH = R{-}C({-}NH_2){=}NOH$. An S des freien Hydroxylamins wurde stets, wie üblich, eine mi

(1) JB. f. 1882, 378. — (2) JB. f. 1880, 397; f. 1882, 376. — (3 1884, 126. — (4) Ber. 1884, 1685.

äquivalenten Menge Soda versetzte Lösung des salzs. Hydroxylamins angewandt. — *Phenyloxäthenylamidoxim*, $C_6H_5CH(OH)C(NH_2)=NOH$, scheidet sich ab, wenn eine concentrirte ätherische Lösung von *Benzylcyanhydrin* $C_6H_5CH(OH)CN$ mit der Hydroxylaminlösung einige Tage in Berührung bleibt. Es besteht aus Krystallen, die bei 140° schmelzen und sich dabei unter Bildung von Gasen und Benzaldehyd zersetzen; in heifsem Wasser und in Alkohol löst es sich leicht, dagegen wird es von Aether nur schwer, von Benzol gar nicht aufgenommen. Im Uebrigen verhält es sich wie eine Amidosäure, liefert also sowohl mit Basen wie mit Säuren Verbindungen; diejenigen mit den schweren Metallen und Erden sind schwer löslich und meistens krystallinisch. Das *Chloroplatinat* ist schwer löslich. Gegen conc. Schwefel- und Salzsäure zeigt sich dieses Amidoxim sehr beständig; durch Eisenchlorid wird seine wässerige Lösung blutroth gefärbt; Fehling'sche Lösung wird von ihm nicht reducirt. Das *Monacetylphenyloxäthenylamidoxim* $C_8H_9N_2O_2(C_2H_3O)$ schmilzt bei 149°, das *Monobenzoylphenyloxäthenylamidoxim* $C_8H_9N_2O_2(C_7H_5O)$ bei 137°. — *Benzenylamidoxim* $C_6H_5C(NH_2)=NOH$ aus alkoholischem *Benzonitril* und *Hydroxylamin* bei 60 bis 80° erhalten, ist identisch mit der von Pinner aus *Hydroxylamin* und *salzs. Benzenylamidin* und der von Lossen aus *salzs. Hydroxylamin* und dem *Benzimidoäther* gewonnenen Verbindung $C_7H_8N_2O$ (1). Nach Tiemann und Krüger krystallisirt es aus Wasser in langen, bei 79 bis 80° schmelzenden Prismen, die sich in Aether, Alkohol und Benzol leicht lösen; aus der Benzollösung wird die Verbindung durch Ligroïn wieder abgeschieden. Benzenylamidoxim verhält sich gegen Basen und Säuren ähnlich wie die vorige Verbindung; es ist unzersetzt destillirbar, vereinigt sich mit Senfölen und mit Carbanil zu Harnstoffen; beim Erhitzen mit alkoholischem Kali und Chloroform geht es in Isonitril über. Durch salpetrigs. Natron wird es, wenn beide zu gleichen Molekülen vorhanden sind, unter Entwicklung von Stickoxydul in Benzamid ver-

(1) Vgl. diesen Bericht: Lossen und Pinner.

wandelt; ein Ueberschufs des Nitrils dagegen und erhöhte
peratur bewirken die Bildung von Stickstoff, Stickoxydu
Benzoësäure, welch letztere sich mit unzersetztem Ami
zu *Dibenzenylazoxim* $C_6H_5C\equiv(=N-O-, -N=)\equiv C-C_6H_5$ ve
(s. u.). — *Benzenylamidoxim-Methyläther* $C_6H_5C(NH_2)=N(C$
aus dem Amidoxim und Jodmethyl bei Gegenwart von Na
methylat und Methylalkohol dargestellt, krystallisirt in f
Prismen, die bei 57° schmelzen und bei 230° unzersetzt s
Er besitzt nur noch basische Eigenschaften. Durch Na
nitrit läfst sich aus seinem salzs. Salz *Benzhydroximsäure-M*
*äther* $C_6H_5C(OH)=N(OCH_3)$ erhalten, ein in Wasser unlös
in Aether u. s. w. leicht lösliches Oel, welches sich be
zersetzt und weder basisch noch sauer reagirt. Seine D
dichte entspricht der angegebenen Formel. — Durch Na
amalgam wird Benzenylamidoxim in Ammoniak, Benzal
und das von Petraczek beschriebene (1) Benzal
$C_6H_5CH=NOH$ verwandelt, welches seinerseits durch heifs
säure unter Bildung von Benzaldehyd zerlegt wird. — *B*
*benzenylamidoxim* $C_6H_5C(NH_2)=N(OCOC_6H_5)$, aus dem Ac
und Benzoylchlorid schon bei gewöhnlicher Temperatu
stehend, krystallisirt aus Alkohol in feinen weifsen Nadel
bei 140° schmelzen, unlöslich in Wasser und Ammoniak,
löslich in Aether, Alkohol und Benzol sind. Auch von Sal
wird diese Substanz leicht aufgenommen. Ueber ihren Sc
punkt erhitzt geht sie unter Abspaltung von Wasser
schon oben erwähnte *Dibenzenylazoxim* $C_6H_5-C\equiv(=$
$-N=)\equiv C-C_6H_5$ über. Diese indifferente, aufserordentlic
ständige Verbindung, deren Dampfdichte der angef
Formel entspricht, entsteht auch direct beim Erhitzen des
oxims mit Benzoylchlorid, oder *Benzotrichlorid*, oder *B*
*säure;* überhaupt bei allen Reactionen, bei denen das Ami
bei etwas erhöhter Temperatur zu Benzoësäure zersetzt
Das Azoxim — als *Azoxime* sind nach Tiemann und Krü
Vorschlag die Körper zu bezeichnen, welche die Grupp

(1) JB. f. 1882, 743; f. 1883, 971.

[=N–O–, –N=]≡C– enthalten — ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Alkohol und Benzol; es schmilzt bei 108°, sublimirt in langen Nadeln und siedet bei 290°. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich leicht. — *Benzenylazoximäthenyl* $C_6H_5$–C≡(=N–O–, –N=)≡C–$CH_3$ entsteht sehr leicht, wenn Benzenylamidoxim mit siedendem Essigsäureanhydrid behandelt wird. Es krystallisirt in flachen Prismen, besitzt einen eigenthümlichen Geruch, schmilzt bei 41° und sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Eine mit ihm isomere, bei 57° schmelzende Verbindung, das *Aethenylazoximbenzenyl* $CH_3$–C≡ [=N–O–, –N=]≡C–$C_6H_5$ ist von E. Nordmann aus *Aethenylamidoxim* $CH_3C(NH_2)$=N–(OH) dargestellt worden. — Das von Lossen und Schifferdecker (1) aus Blausäure und Hydroxylamin erhaltene *Isuretin* ist höchst wahrscheinlich *Methenylamidoxim* $CH(NH_2)$=NOH.

---

### Urethane; Harnstoffe; Sulfo-(Thio-)Harnstoffe und Verwandtes.

H. Köhler (2) stellte *p-Aethoxyphenylurethan* $CO(OC_2H_5)NHC_6H_4OC_2H_5$ durch Eintragen von Chlorkohlensäureäther in eine alkoholische, durch Wasser gekühlte Lösung von p-Amidophenetol $C_6H_4(OC_2H_5)NH_2$ dar. Es besteht aus hellrosa gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 94°, ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, unlöslich in kaltem Wasser und Petroläther; mit Wasserdämpfen ist es flüchtig. Kochende Natronlauge wirkt unter Bildung von Kohlensäure, Alkohol und p-Amidophenetol darauf ein; ähnlich rauchende Salzsäure bei 130°, nur daſs hier Chloräthyl entsteht. Wird p-Aethoxyphenylurethan für sich erhitzt, so destillirt es zwischen 250° und 270° zum Theil unzersetzt über, zum Theil zerfällt es zu Alkohol und *p-Aethoxycarbanil* $C_6H_4(OC_2H_5)CON$, eine in Aether und Benzol schwer, in

(1) JB. f. 1872, 694; f. 1873, 746. — (2) J. pr. Chem. [2] 29, 257 bis 286.

Petroläther und Wasser nicht löslicheVerbindung, die aus E
in weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 219° krystallisirt. Ae
carbanil zeichnet sich durch eine sehr grofse Bestän
gegenüber den meisten Reagentien aus; so wird es dur
kohol bei 130 bis 140°, durch kochende Natronlauge un
centrirte Salpetersäure auch bei längerer Einwirkung kau
gegriffen; mit rauchender Salpetersäure zersetzt es sich
Feuererscheinung und Explosion. — *Mononitro-p-äthoxyp
urethan* $CO(OC_2H_5)NHC_6H_3(OC_2H_5)NO_2$, wird am beque
durch Erhitzen des Aethoxyphenylurethans mit einem g
Ueberschufs an Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,125
stellt. Aus Alkohol krystallisirt es in goldglänzenden N
vom Schmelzpunkt 70°; in Wasser löst es sich nicht, i
anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht; mit Wasser
verflüchtigt es sich nur schwierig. In Berührung mit N
lauge färbt es sich oberflächlich roth. Durch Zinn und
säure läfst sich aus ihm *salzs. Monoamido-p-äthoxyphenylu*
$CO(OC_2H_5)NHC_6H_3(OC_2H_5)NH_2 . HCl$ in röthlich glänz
bei 155 bis 156° schmelzenden Nadeln erhalten. Die Lös
dieses Salzes reduciren Silber- und Platinverbindungen;
Oxydationsmittel werden sie roth gefärbt. Das entsprec
*Oxalat* und *Phosphat* sind schwer löslich. Das freie
*amido-p-äthoxyphenylurethan* besteht aus kleinen weifsen N
(Schmelzpunkt 88°), die sich in Alkohol, Aether, Eisessig, h
Wasser, Benzol leicht lösen und an der Luft sich gelblic
ben. Wird dieses Amidourethan mit rauchender Salzsäu
130° erhitzt, jedoch so, dafs zeitweise das Chloräthyl, w
sich dabei bildet, entweichen kann, so entsteht ein *salz
amidophenol* $C_6H_3(OH)(NH_2)_2 . 2HCl$, welches mit dem
Hemilian beschriebenen nicht identisch ist (1). Wä
ersteres, abgerundete längliche Blättchen, sich in Alkoho
in rauchender Salzsäure leicht löst, wird letzteres, in k
Prismen krystallisirend, von diesen Lösungsmitteln kaum
nommen. Hiernach kommt dem neuen Diamidophenol, w

(1) JB. f. 1875, 692.

übrigens in reinem Zustande nicht erhalten werden konnte, die Constitutionsformel $C_6H_3(OH)_{[1]}(NH_2)_{2[3,4]}$ zu. — *Diazoïmidoäthoxyphenylurethan*, $CO(OC_2H_5)-N-C_6H_3(OC_2H_5)-N=N$ entsteht aus dem Amidoäthoxyphenylurethan durch salpetrige Säure; es krystallisirt aus Alkohol in feinen weifsen Nadeln, welche unlöslich in Wasser, dagegen löslich in Alkohol u. s. w. sind. Diese Verbindung zersetzt sich schon, ohne zu schmelzen, unter 100°; sie ist nicht explosiv und gegen Alkohol und schwefelsäurehaltiges Wasser auch in der Hitze beständig; durch Natronlauge, Ammoniak, Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,14, Salzsäure und Bromwasserstoffsäure jedoch wird sie unter Stickstoffentwicklung leicht angegriffen. — *Dinitro-p-äthoxyphenylurethan* $C_{11}H_{13}NO_3(NO_2)_2$ entsteht beim Uebergiefsen der Aethoxyverbindung mit rauchender gekühlter Salpetersäure; aus Alkohol krystallisirt es in kleinen verästelten weifsgelben Nadeln, die in Wasser unlöslich sind, bei 141° schmelzen und sich mit Natronlauge oberflächlich roth färben. Kochende alkalische Laugen wirken zersetzend ein. Durch Zinn und Salzsäure wird die Dinitroverbindung zu *Diamido-p-äthoxyphenylurethan* $C_{11}H_{13}NO_3(NH_2)_2$ reducirt, welches in weifsen Nädelchen krystallisirt; sein *salzs. Salz* $C_{11}H_{17}NO_3 . HCl$ schmilzt bei 238° unter Zersetzung, wirkt auf Salze edler Metalle reducirend, ist löslich in Eisessig, rauchender Salzsäure und in Wasser. — Aus den Mutterlaugen des soeben beschriebenen Dinitrokörpers krystallisirt noch ein anderes *Dinitro-p-äthoxyphenylurethan* in langen hellgelben biegsamen Nadeln vom Schmelzpunkt 121°. — *Trinitro-p-äthoxyphenylurethan* $C_{11}H_{12}NO_3(NO_2)_3$, aus der Aethoxyverbindung mit rauchender rother Salpetersäure dargestellt, krystallisirt in kleinen hellgelben prismatischen Nadeln, die bei 211 bis 212° schmelzen. In starker Natronlauge schmilzt es vorübergehend zu einer rothen Flüssigkeit, indessen ohne sich chemisch zu verändern. Rothe rauchende Salpctersäure wirkt auch bei 150° nicht weiter auf diese Substanz ein, welche überdiefs auch beim Kochen der Aethoxyverbindung mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,4 neben dem oben beschriebenen zweiten Dinitrokörper entsteht.

Letzterer geht bei weiterem Nitriren in die Trinitroverbin über. — *Salzs. Triamido-p-äthoxyphenylurethan* $C_{11}H_{12}NO_3(N$ HCl krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden Na die bei circa 233° unter Zersetzung schmelzen. — *Trinitroa phenetol* $C_6H(OC_2H_5)(NH_2)(NO_2)_3$ wurde in hellgelben, be bis 211° schmelzenden Nadeln durch Erhitzen des Trinitroätl phenylurethans mit der 20fachen Menge Salpetersäure vom Gewicht 1,14 am Rückflufskühler dargestellt; durch Redu läfst sich aus ihm ein *salzs. Tetraamidophenetol* $C_6H(O($ $(NH_2)_4 . 2HCl$ bereiten. Dieses krystallisirt aus verdünnte kohol in flachen Prismen, die sich bei 360° schwärzen. I Oxydationsmittel wird seine Lösung successive violett, gelb gefärbt und endlich wieder farblos. — Auf Details Untersuchung sei verwiesen.

W. Hentschel (1) empfiehlt als bequeme Methode Darstellung von *Harnstoff*, *Kohlensäurephenyläther* $CO_3(C$ im Wasserbade zu schmelzen und trockenes Ammoniak i Schmelze zu leiten. Durch Wasser läfst sich dann der I stoff vom Phenol trennen. Den Phenyläther erhielt Er Einleiten von Chlorkohlenoxyd in eine wässerige Lösung Phenolnatrium.

Haller (2) hat aus dem linksdrehenden *Nagai-Ca* (Schmelzpunkt 198°; $[\alpha]_D = -32°30'$) (3) auf dieselbe V wie aus dem gewöhnlichen Campher (4) ein *linksdreh* *Campholurethan* $C_{10}H_{17}OCONH_2$ neben einem *linksdreh* *Kohlensäureborneoläther* $CO_3(C_{10}H_{17})_2$ (5) und einem in Al und Aether schwer löslichen, noch nicht untersuchten K erhalten. Oft entsteht fast ausschliefslich der Kohlensäure — Das linksdrehende Campholurethan schmilzt bei 126 bis sein spec. Drehungsvermögen ist $[\alpha]_D = -29{,}9°$. Im Aeuf gleicht es völlig seinem Isomeren; nur ist es linksh drisch; seine Winkelverhältnisse sind nach Messungen

(1) Ber. 1884, 1286. — (2) Compt. rend. 98, 578; Bull. soc. [2] 41, 327. — (3) JB. f. 1874, 587. — (4) JB. f. 1881, 828; f. 898. — (5) JB. f. 1882, 776.

Wohlgemuth die gleichen wie bei jenem (1); die Fläche e findet sich bei ihm nur links, die Fläche $g^1$ nur rechts. — Der linksdrehende Borneolkohlensäureäther schmilzt bei 215 bis 216°.

A. P. N. Franchimont (2) setzte Seine Untersuchungen über die Einwirkung wasserfreier Salpetersäure (3) auf *Amide* fort. *Harnstoff*, resp. dessen Nitrat löst sich in ihr zuerst unter Abkühlung und zersetzt sich alsdann zu gleichen Volumen Kohlensäure und Stickoxydul; *salpeters. Monomethylharnstoff* (Schmelzpunkt 126 bis 128°) liefert Stickoxydul, Kohlensäure, Ammoniak, Methylamin und *salpeters. Methyläther* $NO_3CH_3$; *salpeters. Dimethylharnstoff* $CO(NHCH_3)_2 . NO_3H$ (Schmelzpunkt 65°) zerfällt in Kohlensäure, Stickoxydul und Methylamin, dagegen entstehen aus der *isomeren* Verbindung $CO{=}(-NH_2, -N(CH_3)_2) . NO_3H$ — grosse Krystalle vom Schmelzpunkt 101° — Kohlensäure, Stickoxydul und *Mononitrodimethylamin* $(CH_3)_2N . NO_2$, welches bei 58° schmilzt, in grossen farblosen Krystallen aus Aether sich abscheidet und schon bei gewöhnlicher Temperatur äusserst flüchtig ist. In Wasser, Aether, Alkohol und Benzol löst es sich leicht, durch Reductionsmittel wird es unter Bildung von Dimethylamin und eines flüchtigen, Fehling'sche Lösung reducirenden Körpers zersetzt (4). — Unsymmetrischer *Dimethylharnstoff*, $CO(NH_2)N(CH_3)_2$, aus Kaliumcyanat und schwefels. Dimethylamin dargestellt, besteht aus grossen harten, süss schmeckenden Krystallen vom Schmelzpunkt 180°. — *Trimethylharnstoff* $CO(NHCH_3)N(CH_3)_2$ ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether und Benzin schwieriger löslich; er schmilzt bei 75,5°, siedet bei 232,5° (corr.) scheinbar unter geringer Zersetzung und zieht sehr schnell Wasser an. Sein Nitrat konnte in festem Zustande nicht dargestellt werden. Durch wasserfreie Salpetersäure wird er in Kohlensäure, Methylamin und Nitrodimethylamin zerlegt. — Auch das Nitrat des *Tetramethylharnstoffs* (5) krystallisirt nicht; Salpetersäure erzeugt aus dem

(1) JB. f. 1881, 828. — (2) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 2, 216. — (3) JB. f. 1883, 470 u. 636, in welcher letzteren Abhandlung überall statt Salpetersäureanhydrid zu setzen ist: wasserfreie Salpetersäure. — (4) Vgl. diesen Bericht, v. Romburgh, Benzoldimethylsulfamid gegen Salpetersäure. — (5) JB. f. 1879, 343.

Harnstoff Kohlensäure, Nitrodimethylamin und Dimethy
— *Dimethylamidoameisensäure-Aethyläther* (1) hat nach F
chimont bei 17,5° das spec. Gewicht 0,97 und siedet
760 mm Druck bei 147°.

R. Behrend (2) fand, dafs aus dem früher beschrie
aus dem Condensationsproducte von *Harnstoff* und *Acetess*
dargestellten Salze $C_5H_7N_2O_3Na$ (3) durch Säuren ein
*bindung* $C_5H_6N_2O_2$ abgeschieden wird. Aus letzterer e
durch starke Salpetersäure eine zweibasische *Säure* $C_5$
und aus dieser durch Abspaltung von Kohlensäure eine V
dung $C_4H_3N_3O_4$, deren Reductionsproduct sich mit Cya
zu einem *Körper* $C_5H_6N_4O_3$ vereinigt, welches leicht u
tensiv die Murexidreaction giebt.

Eine Mittheilung von A. R. Leeds (4) über *Acrolei*
*stoff* wurde bereits besprochen (5).

R. Andreasch (6) untersuchte einige Derivate des
*harnstoffs* (7), $C_4H_8N_2O$, welchen Er entweder aus *Allylamin*
$(C_3H_5NH_2)_2H_2SO_4$ — einem sehr hygroskopischen Salze —
aus *Thiosinnamin-Silbernitrat*, $C_4H_8N_2S . AgNO_3$, durch E
desselben mit Wasser unter allmählichem Zusatz von Ba
drat, darstellte. Bei letzterwähnter Operation mufs die F
keit schwach sauer bleiben. Das *salpeters. Salz*, $C_4H_8N_2O$ .
besteht aus Nadeln, welche zu sternförmigen Drusen ve
sind. — Mit Brom verbindet sich Allylharnstoff ungemei
und glatt zu *Dibrompropylharnstoff*, $C_4H_8Br_2N_2O$, der aus W
in Blättchen oder Nadeln vom Schmelzp. 109° krystallisi
Silbernitrat giebt dieser Harnstoff in der Kälte keinen N
schlag. Wird er einige Zeit mit Wasser erhitzt, so geh
eine isomere Verbindung über, in das *bromwasserstoffs*
von wahrscheinlich *Brompropylenharnstoff*, CO=[-NH-]₂=C
HBr, welches bei 158° schmilzt, in Alkohol und Wasser lei
Aether und Chloroform nicht löslich ist. Durch Chlorsilbe

(1) JB. f. 1880, 501. — (2) Ber. 1884, 2846. — (3) JB. f. 18
f. 1883, 1078. — (4) Chem. News 50, 182. — (5) JB. f. 1882, 882. —
natsh. Chem. 5, 33; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 90, 23. — (7) JB. f. 18

sich aus ihm das *salzs. Salz* $C_4H_7BrN_2O$ . HCl darstellen : leicht lösliche feine Nadeln, die bei 143° schmelzen. *Brompropylenharnstoff* selbst ist in kaltem Wasser schwer löslich; aus heifsem krystallisirt er in seideglänzenden Nadeln. Seine Lösung reagirt stark alkalisch; er schmilzt bei 120°. Mit Silbernitrat und mit Quecksilberchlorid giebt er flockige Niederschläge.

B. Kühn (1) stellte *substituirte Phenylharnstoffe* durch Vereinigung von *Phenylcyanat* mit *Säureamiden*, *Amidosäuren* und *Hydrazinen* dar. Es ist nöthig, die Reagentien völlig trocken anzuwenden, andernfalls wird die Reinigung der neuen Verbindungen durch den aus Phenylisocyanat und Wasser entstandenen Diphenylharnstoff sehr erschwert. — *Phenylbenzoylharnstoff*, $C_6H_5NH-CO-NHC_7H_5O$, mittelst Carbanil und Benzamid dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in langen verfilzten Nadeln, die bei 199° schmelzen; bei höherer Temperatur zerfällt er in seine Generatoren. — *Phenylpropionylharnstoff*, $C_6H_5NH-CO-NHC_3H_5O$, besteht aus Prismen vom Schmelzp. 137° und zerfällt beim Erhitzen in Carbanil und Propionamid. — *Phenylacetylharnstoff* $C_6H_5NHCONHC_2H_3O$ und *Diphenylacetylharnstoff* $C_6H_5NHCON(C_6H_5)C_2H_3O$ liefsen sich mit Hülfe von Acetamid und Phenylacetamid darstellen (2). Auch *Formanilid*, *Acetnaphtalid* und *Benznaphtalid* vereinigen sich mit Phenylcyanat. — *Phenyluramidobenzoësäure*, $C_6H_5NHCONHC_6H_4CO_2H$, aus m-Amidobenzoësäure und dem Cyanat gewonnen, krystallisirt aus Alkohol in concentrisch gruppirten Prismen vom Schmelzp. 270°. — Aus *Phenylcyanat* und *Amidopropionsäure* $CH_3CH(NH_2)CO_2H$ bildete sich Diphenylharnstoff neben *Phenylmethylhydantoïn*, CO-{-N(C$_6$H$_5$)-CO-CH(CH$_3$)-NH-], welches durch Ueberführung in die *Phenylhydantoïnsäure* $C_6H_5NH-CO-NH-CH(CH_3)CO_2H$ als solches erkannt wurde. Die Säure, in kaltem Wasser unlöslich, schmilzt bei 170° unter Zersetzung. — Aus *Phenylcyanat* und *Phenylhydrazin* entstand *Diphenylsemicarbazid*, $C_6H_5NH-CO-NH-NHC_6H_5$, welches in langen Nadeln krystallisirt und bei 170° schmilzt.

(1) Ber. 1884, 2880. — (2) JB. f. 1875, 715.

B. Rathke (1) hat eine Reihe von Verbindunge
*Thioharnstoffs* mit *Metallsalzen* untersucht und ist zu
Schlusse gekommen, dafs dieselben das betreffende Metallsalz
mehr enthalten, wenn es sich um *Quecksilberchlorid*, *Queck*
*cyanid*, *Chlorsilber*, *Silbernitrat*, *Cadmiumsulfat*, *Thallium*
*Chlorblei*, ferner um *Kupferoxydulsalze* und *Goldchlorür* ha
Die Verbindungen dieser Salze mit Thioharnstoff reagir
kalisch und Rathke nimmt an, das Metall sei in den Ha
eingetreten und dieser habe sich alsdann mit der Säur
bunden; die Verbindung des Schwefelharnstoffs mit K
chlorür $CSN_2H_4 . CuCl$ ist also hiernach als $CSN_2H_3Cu$ . H
betrachten. — Auf Zusatz von *Kupferchlorid* zu Thioha
entsteht ein aus mikroskopischen Nädelchen bestehender N
schlag $CSN_2H_3Cu . HCl$ in einer farblosen, stark sauren F
keit, welche die Verbindung $CSN_2H_4Cl$ (2) enthält und a
sich beim Kochen unter Bildung von Thioharnstoff und
amid Schwefel abscheidet : $2 CSN_2H_4Cl = CSN_2H_4 +$ C
$+ 2 HCl + S$. Allmählich vollzieht sich diese Umsetzung
in der Kälte; sofort, wenn man die Lösung mit irgend
Alkali neutralisirt. — Mit *schwefels. Kupferoxyd* giebt
harnstoff nicht die von Prätorius-Seidler (3) beschr
Verbindung $2 CSN_2H_4 . CuSO_4$, sondern die *Oxydul*verbi
$5 CSN_2H_4 . Cu_2SO_4 . 2 H_2O$ (lufttrocken); hier bleibt das
$(CSN_2H_4)_2SO_4$ in Lösung, welches sich ganz ähnlich w
entsprechende Chlorverbindung verhält. Mit *Kupfernitra*
steht ein leicht zersetzliches Salz; mit *Kupferchlorür* ve
sich Schwefelharnstoff in mehreren Verhältnissen : 1) 3 CS
CuCl — aus kochender Schwefelharnstoff- und verd
Kupferchloridlösung; durch Digestion von Kupferchlorü
Thioharnstofflösung; durch Eintragen von Kupfer in sc
salzs. erwärmte Harnstofflösung, wobei sich das Kupfer
Wasserstoffentwicklung löst — besteht aus grofsen quadrat
farblosen Krystallen; gegen Schwefelwasserstoff zeigt sich

(1) Ber. 1884, 297; vgl. JB. f. 1881, 341. — (2) JB. f. 1875, 
(3) JB. f. 1880, 416.

Salz aufserordentlich widerstandsfähig. 2) $CSN_2H_4 . CuCl . \frac{1}{2} H_2O$, aus kalten verdünnten Lösungen von Kupferchlorid und Schwefelharnstoff; in Wasser ganz unlöslich. 3) $2 CSN_2H_4 . CuCl$ bildet sich durch Vereinigung der beiden vorigen Salze und wird durch Wasser in dieselben zerlegt; es bildet Drusen glatter Nadeln. — Auch mit *kohlens. Kupferoxydul* verbindet sich Schwefelharnstoff; so entsteht z. B. ein lösliches saures Carbonat, wenn frisch gefälltes kohlens. Kupfer mit Schwefelharnstofflösung übergossen und dann Kohlensäure eingeleitet wird. Auf Zusatz von Salzsäure gesteht die so gewonnene Lösung zu einem Brei weifser Nadeln des salzs. Salzes. — Die Lösung der Kupferchlorürverbindung absorbirt Kohlenoxyd nicht. — Auch die von Reynolds beschriebenen (1) Verbindungen des Schwefelharnstoffs mit Quecksilberchlorid und Platinchlorid gehören zu der Klasse der eben beschriebenen Doppelsalze. — Rathke versuchte noch zu entscheiden, ob das Metall in diesen Salzen an Schwefel oder an Stickstoff gebunden sei, ob also z. B. der Kupferchlorürverbindung die Formel $CS(-NHCu, -NH_2) . HCl$ oder $C\equiv(=NH, -NH_2, -S-Cu) . HCl$ zukomme. Er liefs zu diesem Zwecke Jodäthyl darauf einwirken, erhielt jedoch nur den Jodäthylthioharnstoff (2). Aus *Schwefelharnstoff-Chlorsilber* und Jodäthyl entstand ein Gemisch von Schwefelharnstoff-Chloräthyl und Schwefelharnstoff-Jodsilber: $2 CSN_2H_4 . AgCl + C_2H_5J = CSN_2H_4 . C_2H_5Cl + CSN_2H_4AgJ$, welche letztere Verbindung durch Jodäthyl schliefslich in Jodsilber und Schwefelharnstoff-Jodäthyl verwandelt wurde. — Aus *Jodäthyl-Schwefelharnstoff* und Ammoniak entstehen *Guanidin* und Aethylmercaptan: $C\equiv(=NH, -NH_2, -SC_2H_5) . HJ + NH_3 = C\equiv(=NH, -NH_2, -NH_2) . HJ + C_2H_6S$. — Aus *Monophenylthioharnstoff* und *Kupferchlorid* läfst sich die Verbindung $3 CS N_2H_3C_6H_5 . CuCl . 3 H_2O$ in kleinen rhombischen durchsichtigen Krystallen vom Schmelzpunkt 143 bis 145° gewinnen. Dasselbe Salz kann auch durch Kochen von $CSN_2H_4 . CuCl$ oder $3 CSN_2H_4 . CuCl$ mit einer wässerigen Lösung von Phenylthio-

(1) JB. f. 1869, 644. — (2) JB. f. 1878, 355.

harnstoff dargestellt werden. — Auch *Diphenylthioharnstoff* bindet sich mit Kupferchlorür. — Beim Kochen der besc benen Kupferverbindungen mit wässerigem Ammoniak wird Metall als Sulfür abgeschieden : $2\,CuCl\,.\,CSN_2H_4 = Cu_2S$ $CN-NH_2 + 2\,HCl$. — Auf Einzelnheiten dieser Abhandlung verwiesen.

W. Gebhardt (1) beschrieb einige substituirte Phe thioharnstoffe, die Er sehr leicht aus *Senfölen* und secund *Aminen* erhalten hat. *Phenylsenföl* und *Methylanilin*, direct in alkoholischer Lösung zusammengebracht, vereinigen sic *Methyldiphenylthioharnstoff*, $(C_6H_5)HN-CS-N(C_6H_5)CH_3$, der heifsem Alkohol in grofsen, glasglänzenden, rhombischen men oder zugespitzten, concentrisch gruppirten Nadeln kry lisirt. Er schmilzt bei 87°, destillirt unzersetzt bei 204 bis und ist auch, unter vorübergehender Dissociation in seine neratoren, mit Wasserdämpfen flüchtig. In Benzol, Ae Eisessig, Chloroform löst er sich leicht; auch von heifser lauge wird er aufgenommen. Durch Erhitzen mit concentr Phosphorsäurelösung zerfällt er in Phenylsenföl und Me anilin; letzteres bildet sich aus ihm neben *Thiocarba* $CS(NHC_6H_5)_2$, wenn er mit Anilin gekocht wird. — Bei setzen sich Phenylsenföl und Methylanilin zu Thiocarba und Dimethylanilin um : $CSNC_6H_5 + 2\,C_6H_5NH(CH_3) =$ $(NHC_6H_5)_2 + C_6H_5N(CH_3)_2$. — Weder durch Quecksilber noch durch Bleioxyd läfst sich Methyldiphenylthioharnstoff schwefeln. — *Aethyldiphenylthioharnstoff* $(C_6H_5)HN-CS-N(C$ $C_2H_5$, analog der Methylverbindung dargestellt und dieser ähnlich, schmilzt bei 85°. — *Phenylmethyl-p-Tolylthioharn* $(C_6H_5)(CH_3)N-CS-NH(C_7H_7)$, aus p-Tolylsenföl und Me anilin erhalten, schmilzt bei 124°. Aus Benzol wird er d Ligroïn in rhombischen Blättchen abgeschieden; im Uebr gleicht er den vorigen Thioharnstoffen, ebenso wie der *Ph äthyl-p-Tolylthioharnstoff* $C_{16}H_{18}N_2S$, welcher bei 90° schn — *Phenylmethyl-β-Naphtylthioharnstoff* $(C_6H_5)(CH_3)N-CS-$

(1) Ber. 1884, 2088.

($C_{10}H_7$), aus β-Naphtylsenföl und Methylanilin gewonnen, krystallisirt in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 127°. — *Allylsenföl* und *Methylanilin* vereinigen sich zu einer öligen Masse. — Noch leichter wie Phenylsenföl vereinigt sich *Phenylisocyanat* $C_6H_5NCO$ mit secundären Aminen. *Methyldiphenylharnstoff* $(C_6H_5)HN-CO-N(CH_3)C_6H_5$ schmilzt bei 104° und destillirt bei 203° unzersetzt; mit Wasserdämpfen ist er unter Dissociation flüchtig. Der entsprechende *Aethyldiphenylharnstoff* $C_{15}H_{16}N_2O$, schmilzt bei 91°; der aus *Phenylisocyanat* und *Diphenylamin* dargestellte *Triphenylharnstoff* $C_{19}H_{16}N_2O$ ist mit dem aus Anilin und Diphenylharnstoffchlorid erhaltenen identisch (1). — Mit *Rhodankalium* setzen sich die salzs. Salze der secundären Amine sehr leicht zu Thioharnstoffen um; auf diese Weise wurden *Methylphenylthioharnstoff* $H_2N-CS-N(C_6H_5)CH_3$ — große rhombische Tafeln vom Schmelzpunkt 107° — und *Aethylphenylthioharnstoff* $H_2N-CS-N(C_6H_5)C_2H_5$ — perlmutterglänzende Prismen vom Schmelzpunkt 113° — dargestellt. Mit Kaliumcyanat liefern die Salze der secundären Amine eben so leicht Harnstoffe; Gebhardt erhielt derart den *Methylphenylharnstoff* $H_2N-CO-N(CH_3)C_6H_5$ (Schmelzpunkt 82°) und den *Aethylphenylharnstoff* $C_9H_{12}N_2O$ (Schmelzpunkt 62°).

M. v. Stojentin (2) erhielt aus *Aethoxalylchlorid* (3) und *Diphenylthioharnstoff* bei Gegenwart von Benzol eine bei 231° schmelzende *Verbindung* $C_{21}H_{17}N_3S_2O$ und aus dieser durch alkoholisches Silbernitrat *Diphenylparabansäure* $C_{15}H_{10}N_2O_3$ (4), durch rauchende Salpetersäure einen *Nitrokörper* $C_{21}H_{12}N_8S_2O_6$ vom Schmelzpunkt 235°. Durch Alkalien wird aus diesem Nitrokörper p-Nitranilin erzeugt. — Aus *Aethoxalylchlorid* und *Triphenylguanidin* entstand ein Product von der Zusammensetzung $C_{20}H_{16}N_3ClO$, welches bei 190° schmilzt und von alkoholischem Kali oder von Natriumamalgam unter Rückbildung von Triphenylguanidin angegriffen wird. — Aus *Aethoxalylchlorid* und

(1) JB. f. 1876, 754, 756. — (2) J. pr. Chem. [2] 32, 302. — (3) JB. f. 1871, 846; f. 1872, 516. — (4) JB. f. 1869, 634.

*Phenylharnstoff* erhielt v. Stojentin eine bei 120° schmelze in Nadeln krystallisirende Substanz.

A. Verneuil (1) stellte *Selenharnstoff* $CS_2N_2H_4$ du mehrtägiges Einleiten von Selenwasserstoff in eine ätheri Lösung von Cyanamid dar. Der Harnstoff krystallisirt heifsem Wasser in farblosen Nadeln, die sich am Licht sch rosa, dann braun färben; er ist geruchlos, schmilzt bei unter Zersetzung; bei 19° lösen sich von ihm in 100 T Wasser 10,7 Thle, bei 18° in 100 Thln. Alkohol 2,88, in Thln. Aether 0,56 Thle. In alkalischer Lösung zersetzt er an der Luft äufserst leicht; in saurer Lösung ist er beständi Bei Gegenwart der Halogenwasserstoffsäuren jedoch wird er oxydirt und zwar zu Salzen einer noch nicht untersuchten B die Verneuil *Oxytriselenharnstoff* nennt. Das *salzs. Salz* C $H_{12}S_3O . 2HCl$ und das *bromwasserstoffs. Salz* $C_3N_6H_{12}S$ 2 HBr bestehen aus dichroïtischen, braunen, violett durchsc nenden Krystallen.

Nach W. Hentschel (2) zersetzt sich *Carbanilid* kurzem Erwärmen mit 66grädiger Schwefelsäure zu *Sulfa säure* und wahrscheinlich *Amidosulfobenzoësäure* : CO(NHC + $2 SO_4H_2$ = $C_6H_4(NH_2)SO_3H$ + $C_6H_3(NH_2, SO_3H)CO_2H$

A. Smolka's (3) Abhandlung über *Isobutyldiguanid* seine Verbindungen wurde bereits besprochen (4).

Auf eine polemische Abhandlung E. Salkowski's ü die Bildung von Harnstoff aus *Sarkosin* im thierischen Orga mus sei verwiesen (5).

(1) Compt. rend. **99**, 1154; Bull. soc. chim. [2] **42**, 599. — (2) 1884, 1287. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **89**, 912. — (4) JB. f. 488. — (5) Zeitschr. physiol. Chem. **9**, 149; vgl. JB. f. 1881, 1037 1883, 1467.

### Harnsäure und Abkömmlinge.

E. Fischer (1) veröffentlichte zwei für die Erkenntnifs der *Constitution* der *Harnsäure* und der *Methylharnsäuren* ziemlich wichtige Abhandlungen. — Er wies nach, dafs durch Einwirkung von *Jodmethyl* auf *harnsaures* Blei aufser den zwei schon von Hill beschriebenen Säuren (2), der Dimethylharnsäure und der Monomethylharnsäure, auch noch eine mit der letzteren isomere Verbindung entsteht, welche Er *β-Methylharnsäure* oder *Trioxymethylpurin* nennt. Wird dieses Gemenge mit einem Gemisch von Phosphoroxychlorid und Fünffach-Chlorphosphor 8 bis 9 Stunden auf 130° erhitzt, dann durch Destillation vom Phosphoroxychlorid befreit und mit Wasser ausgezogen, so hinterbleibt im Wesentlichen *Dichloroxymethylpurin* $C_5HN_4OCl_2(CH_3)$, welches durch Behandeln mit Salpetersäure und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Es krystallisirt in feinen Nadeln, schmilzt bei 274°, ist unzersetzt flüchtig und wird selbst von rauchender Salpetersäure oder Salzsäure und chlorsaurem Kali beim Kochen nicht verändert. Es ist aus Methylharnsäure nach folgender Gleichung entstanden : $C_5H_3N_4O_3(CH_3) + 2 PCl_5 = C_5HN_4OCl_2(CH_3) + 2 POCl_3 + 2 HCl$. Durch Fünffach-Chlorphosphor entsteht bei 160° aus ihm das *Trichlormethylpurin* $C_5(CH_3)N_4Cl_3$, welches aus Alkohol in farblosen, bei 174° schmelzenden Prismen krystallisirt und sich in Alkalien nicht löst. Durch alkoholisches Natron bildet sich aus ihm, je nach der Dauer der Einwirkung, *Diäthoxychlormethylpurin* $C_5(CH_3)N_4Cl(OC_2H_5)_2$ oder *Triäthoxymethylpurin* $C_5(CH_3)N_4(OC_2H_5)_3$. Erstere Verbindung, aus Alkohol in feinen verfilzten Nadeln krystallisirend, zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 130° in Chloräthyl und *Trioxymethylpurin (β-Methylharnsäure)* $C_5(CH_3)N_4O_3H_3$. Zur Darstellung dieser Substanz erhitzt man am besten Dichloroxymethylpurin mit Salzsäure vom spec. Gewicht 1,19 5 Stunden auf 135 bis 140°. β-Methylharnsäure wird aus ihren alkalischen Lösungen

(1) Ber. 1884, 328, 1776. — (2) JB. f. 1876, 769; f. 1878, 368; f. 1880, 429.

in feinen, der Harnsäure ähnlichen Kryställchen abgeschied
sie liefert die Murexidreaction sehr intensiv, ist in 2000 T
Wasser löslich und läfst sich dadurch von der fast 10 mal
licheren $\alpha$-Methylharnsäure trennen. Ihr Ammoniaksalz zers
sich nicht beim Einkochen seiner wässerigen Lösung, währ
unter gleichen Verhältnissen das Ammoniaksalz der Hill'sc
Dimethylharnsäure unter Abscheidung der letzteren sich zerse
Durch Fünffach-Chlorphosphor wird $\beta$-Methylharnsäure in
chloroxymethylpurin zurück verwandelt; durch Salpetersä
oder Salzsäure und Kaliumchlorat entstehen aus ihr Allo
und Monomethylharnstoff, während die $\alpha$-Säure hierbei Met
alloxan und Harnstoff liefert; durch Salzsäure bei 170° wer
beide Säuren zu Kohlensäure, Ammoniak, Methylamin
Glycocoll zerlegt. — Durch Reduction von Dichloroxymet
purin mit Jodwasserstoffsäure bildet sich *Oxymethylpurin* C
$(CH_3)N_4O$, eine in Wasser mit alkalischer Reaction leicht lösli
Verbindung, welche in farblosen Prismen vom Schmelzpu
233° krystallisirt. Aus *Sarkosinsilber* $C_5H_3N_4OAg$ und J
methyl entsteht nicht die gleiche Base. — *Dichloroxydimethylp*
$C_5(CH_3)_2N_4Cl_2O$, aus dem Bleisalze der Monomethylverbind
mittelst Jodmethyl dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in Na
vom Schmelzpunkt 183°. Es ist in Alkalien unlöslich und
durch dieselben in der Hitze zersetzt. Bei der Reduction
selben mit Jodwasserstoffsäure entsteht das *Oxydimethylp*
$C_5(CH_3)_2N_4H_2O$ eine in Wasser und Alkohol leicht, in Ae
schwer lösliche Base vom Schmelzpunkt 112°. Ihre Lösun
reagiren stark alkalisch. Eine mit ihr ähnliche Base bildet
bei Einwirkung von *Jodäthyl* auf *Sarkosinsilber*. — Wird
Dichloroxydimethylpurin mit alkoholischem Natron nicht ü
40° erwärmt, so entsteht *Aethoxychloroxydimethylpurin* $C_5(C$
$N_4Cl(OC_2H_5)O$, aus Alkohol in feinen Nadeln krystallisirend,
sich bald in körnige Krystalle verwandeln. Es schmilzt
160°. Bei der Reduction mit Jodwasserstoff liefert es das
*Theobromin* isomere *Dioxydimethylpurin* $C_7H_8N_4O_2 = C_5(C$
$N_4H_2O_2$, welches unzersetzt schmilzt und destillirt. Diese S
stanz giebt die Murexidreaction nicht. — Bei Anwendung üb

schüssiger alkoholischer Natronlauge entsteht aus dem Dichloroxydimethylpurin *Diäthoxyoxydimethylpurin* $C_5(CH_3)_2N_4(OC_2H_5)_2O$, welches aus Wasser in feinen, bei 126 bis 127° schmelzenden Blättchen krystallisirt und aus welchem durch Erhitzen mit concentrirter Schwefel- oder Salzsäure *Trioxydimethylpurin (β-Dimethylharnsäure)* $C_5(CH_3)_2N_4H_2O_3$ erhalten wird. Diese Säure schmilzt bei sehr hoher Temperatur unter Zersetzung und ist in Wasser schwer löslich. Sie kann auch aus der Dichlorverbindung direct, durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 140° dargestellt werden. Ihr Ammoniumsalz zersetzt sich nicht beim Einkochen seiner wässerigen Lösung (s. o.); durch Fünffach-Chlorphosphor wird aus ihr Dichloroxydimethylpurin zurückgebildet. Salzsäure zerlegt sie bei 170° in Kohlensäure, Ammoniak, Methylamin und Sarkosin : $C_7H_8N_4O_3 + 5H_2O = 3CO_2 + 2NH_3 + NH_2CH_3 + C_3H_7O_2N$, während hierbei aus der von Hill dargestellten *α-Dimethylharnsäure* Kohlensäure, Ammoniak, Methylamin und Glycocoll entstehen : $C_7H_8N_4O_3 + 5H_2O = 3CO_2 + NH_3 + 2NH_2CH_3 + C_2H_5O_2N$. Oxydationsmittel (Salpetersäure oder Salzsäure und chlors. Kalium) führen die α-Säure im Wesentlichen in eine *Oxy-β-dimethylharnsäure* $C_7H_{10}N_4O_5$ über, welche sich beim Kochen ihrer wässerigen Lösung zersetzt, durch Schwefelwasserstoff nicht reducirt und durch Alkalien nicht roth gefärbt wird. Sie bildet große Krystalle, die bei 173 bis 174° schmelzen. Beim Erhitzen mit Barytwasser wird sie zu *Mesoxalsäure* und Harnstoff zerlegt. Die α-Säure liefert durch die gleichen Oxydationsmittel Methylharnstoff und Monomethylalloxan; durch Fünffach-Chlorphosphor wird aus ihr ein Chlorid erzeugt, welches mit Dichloroxydimethylpurin nicht identisch ist. — Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure entsteht aus der α-Säure *Cholestrophan* $C_5H_6N_2O_3$. — Eine *Trimethylharnsäure* $C_5(CH_3)_3HN_4O_3$ läßt sich durch Erhitzen von β-dimethylharns. Blei mit Jodmethyl auf 125 bis 130° darstellen. Sie krystallisirt aus Wasser in Nädelchen, die bei 345° unter Bräunung schmelzen; bei höherer Temperatur sublimirt die Säure. Ihr Ammoniaksalz wird beim Kochen mit Wasser zersetzt; ihre Alkalisalze sind in con-

centrirten Laugen schwer löslich. Sie verbindet sich mit S
und Ammoniak zu einer in Nadeln krystallisirenden Subst
Die Murexidreaction zeigt diese Säure stärker wie die Dime
harnsäure. Durch Salzsäure wird aus ihr bei 130° ein bei
schmelzender Körper erzeugt. — *Tetramethylharnsäure* $C_5(C$
$N_4O_3$, aus dem Silbersalze der vorigen Säure mit Jodm
dargestellt, krystallisirt aus Alkohol in feinen weifsen Na
Bei 218° schmilzt sie und destillirt bei höherer Temperatur
zersetzt. Sie besitzt nicht mehr die Eigenschaften einer S
Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 170° zerfällt sie unter Bil
von Methylamin, aber nicht von Ammoniak. — Auf die
trachtungen Fischer's über die Constitution der Harns
kann hier nicht eingegangen werden; den neu dargestellten
bindungen schreibt Er nachstehende Formeln zu :

```
NH-  CO   -C-NH                    NH-CO-C-  NH
|          ||    >CO               |       ||     >CO
CO-N(CH3)*-C-NH                    CO-NH-C-N(CH3)
α-Methylharnsäure 1).              β-Methylharnsäure.

NH-  CO   -C-NH                    NH-CO-C-N(CH3)
|          ||       >CO            |      ||       >CO
CO-N(CH3)*-C-N(CH3)                CO-NH-C-N(CH3)
α-Dimethylharnsäure 1).            β-Dimethylharnsäure.

N   =CCl-C-NH                      N   =CCl-C-N
|         ||     >CO               |        ||      >CCl
CCl=N  -  C-N(CH3)                 CCl= N  -C-N(CH3)
Dichloroxymethylpurin.             Trichlormethylpurin.

N   =CH-C-NH
|        ||     >CO
CH= N  -C-N(CH3)
Oxymethylpurin.
```

1) Die mit * bezeichnete Methylgruppe kann auch mit dem anderen Stickst
desselben Harnstoffrestes verbunden sein.

F. Mylius (1) empfiehlt zur Darstellung von *Sark*
*harnsäure* $(C_5H_3N_4O_3)$–CO–$CH_2NH(CH_3)$ (2), 3 Thle. Sar
und 2 Thle. Harnsäure einige Zeit auf 210° zu erhitzen; aus
heifsen filtrirten Lösung der teigig gewordenen Masse setz
sich beim Erkalten in prismatischen Krystallen, welche 2

(1) Ber. 1884, 517. — (2) JB. f. 1874, 832.

Wasser enthalten, ab. Bei 100° wird die Säure, welche die Murexidreaction zeigt, wasserfrei. Sie reducirt alkalische Kupferlösung und Kaliumpermanganat. Erst bei sehr hoher Temperatur zersetzt sie sich, ohne zu schmelzen; in concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure löst sie sich auf, ohne Veränderung zu erleiden. Mit Essigsäure und mit Ameisensäure verbindet sie sich zu Salzen, die in der betreffenden Säure schwer löslich sind; diese Salze verlieren jedoch ungemein leicht die Fettsäure und es hinterbleibt dann unveränderte Sarkosinharnsäure. Auch die Verbindungen der letzteren mit Basen sind nicht in analysirbarem Zustande zu erhalten; dem *Silber*salze kommt wahrscheinlich die Formel $C_8H_7N_5O_4Ag_2$ zu. Beim Erwärmen mit Kalilauge auf 110° oder mit Wasser auf 150° spaltet sich die Sarkosinharnsäure unter Wasseraufnahme in ihre Componenten. — *Bromsarkosinmesoharnsäure* $C_8H_7N_4O_5Br = (C_5H_2N_3O_4)-CO-CH_2NBr(CH_3)$ entsteht beim Eintragen von Brom in die warme wässerige Lösung der Sarkosinharnsäure : $C_8H_9N_5O_4 + 2Br + H_2O = C_8H_7N_4O_5Br + NH_4Br$. Sie krystallisirt in rechtwinkeligen farblosen Tafeln, die sich in Wasser schwer lösen. Säuren gegenüber ist sie beständig; in salpeters. Lösung wird sie durch Silbernitrat nicht angegriffen; in Barythydrat löst sie sich leicht, wohl unter Bildung eines Salzes; ein Ueberschuſs des Barythydrats jedoch führt Zersetzung herbei. Durch Schwefelwasserstoff und durch Ammoniak entsteht aus ihr eine neue Säure, die *Sarkosinmesoharnsäure* $C_8H_8N_4O_5 = (C_5H_2N_3O_4)-CO-CH_2NH(CH_3)$, ein Derivat der hypothetischen *Mesoharnsäure* $C_5H_3N_3O_4$ : $C_8H_7N_4O_5Br + H_2S = C_8H_8N_4O_5 + S + HBr$ und $3C_8H_7N_4O_5Br + 2NH_3 = 3C_8H_8N_4O_5 + 3HBr + 2N$. Sie ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, krystallisirt in rhombischen Tafeln oder in Nadeln und verhält sich gegen Säuren wie die Sarkosinharnsäure. Aus Carbonaten entwickelt sie Kohlensäure; mit Essigsäure verbindet sie sich zu dem Acetat $C_8H_8N_4O_5 . C_2H_4O_2$, welches durch Wasser und bei 100° vollständig dissociirt wird. Das *Ammoniak*salz $C_8H_8N_4O_5 . NH_3$ krystallisirt in feinen Nadeln; das *Silber*salz $C_8H_6N_4O_5Ag_2$ ist ein schnell braun werdender Niederschlag. Durch Brom läſst

sich aus der Sarkosinmesoharnsäure das oben beschr
Bromid zurückerhalten. — Gegen Wasser, Salzsäure, Amm
ist die Mesosäure selbst bei 150° beständig; dagegen w
leicht von Oxydationsmitteln angegriffen.

Nach A. Kossel (1) sind das embryonale, kern
Organ, ferner schnell wachsende Geschwülste reich an G
neben dem sich immer *Xanthin* und *Hypoxanthin* finden.

Nach A. Baginsky (2) finden sich *Xanthin* $C_5H$
und *Hypoxanthin* $C_5H_4N_4O$ im Thee. — *Guanin*, Xanthi
Hypoxanthin werden bei der *Fäulnifs* zerstört, das ers
schnellsten, am schwierigsten das letzte. — *Hypoxanthi*
im thierischen Organismus fast vollständig in andere Subs
verwandelt. — Im nephritischen albuminhaltigen *Ha*
Kinder findet sich mehr Xanthin wie im normalen Harn der

Ueber das *Paraxanthin* $C_7H_8N_4O_2$, den neuen von G
lomon (3) aufgefundenen Bestandtheil des normalen m
lichen Harns, wurde bereits berichtet (4).

A. Gautier (5) erhielt *Xanthin* $C_5H_4N_4O_2$ und *I*
*xanthin* $C_6H_6N_4O_2$, indem Er Blausäure mit Wasser und
säure erhitzte : $11\,CNH + 4H_2O = C_5H_4N_4O_2 + C_6H$
$+ 3NH_3$. Die Essigsäure sollte nur das Alkalischwerd
Lösung verhindern. In reinem Zustande hat allerding
angeführten Analysen nach, weder das Xanthin, noc
Methylxanthin vorgelegen. — Durch Erhitzen von Cyanw
stoff mit Alkoholen erhielt Gautier eine Reihe nicht
beschriebener neuer Körper.

---

### Kohlenwasserstoffe der Fettreihe.

Gr. Williams (6) untersuchte die *flüssigen Kohlenw*
*stoffe*, welche man durch Compression von *Petroleumgas*

(1) Zeitschr. physiol. Chem. 8, 404. — (2) Zeitschr. physiol.
8, 395. — (3) Chem. Centr. 1884, 490 (Ausz.). — (4) JB. f. 1883, 1
(5) Compt. rend. 98, 1523; Bull. soc. chim. [2] 42, 181. — (6)
News 49, 197.

auf ihren Gehalt an *Benzol* und *Toluol* und zwar auf die Art, dafs Er sie mit Salpetersäure behandelte, wodurch Er Nitroderivate der letzteren Körper erhielt. Auf die Weise fand Er in folgenden Sorten folgende Mengen der aromatischen Kohlenwasserstoffe :

| Art | A | B | C | D | E | F | G |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Spec. Gewicht | 0,850 | 0,835 | 0,840 | 0,830 | 0,840 | 0,800 | 0,760. |
| Proc. an Benzol + Toluol | 65,6 | 54,2 | 52,0 | 45,2 | 44,4 | 37,8 | 24,6. |

G. Gustavson (1) liefs auf *Aethylen* in folgender Art *Bromaluminium* wirken. Der Kohlenwasserstoff mufs zu dem Ende vollkommen trocken sein und gemeinschaftlich mit (gleichfalls völlig trocknem) Bromwasserstoff durch ein U-förmiges Rohr geleitet werden, an dessen Wänden das Aluminiumbromid vorher vertheilt war. Die Reaction geht zweckmäfsig bei 60 bis 70° vor sich; später, nach Beendigung derselben (welche durch die eintretende schwache Gewichtsabnahme des Rohrs bei fortgesetztem Durchleiten der Gase zu erkennen ist), wird trockene Kohlensäure zur Entfernung flüchtiger Nebenproducte eingeleitet und erhält man sodann eine orangefarbene dickflüssige Masse, sogenanntes *Kohlenwasserstoff-Bromaluminium*. Dieser Körper erstarrt nicht bei —15°, ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther, löslich jedoch in jedem Verhältnifs in Methyl- wie Aethylbromid, bleibt noch bei 120° beständig und zersetzt sich mit Wasser unter Entstehung hochsiedender ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Dieser Zersetzung sowie der Analyse nach ist ihm die Formel $(C_4H_8)_3 . Al_2Br_6$ beizulegen. — Eine analoge *Verbindung* $(C_4H_8)_3 . Al_2Cl_6$ entsteht mittelst Chlorwasserstoff, indefs bei 100°; die obige läfst sich auch durch Einwirkung von Bromaluminium auf *Aethylbromid* erhalten. Läfst man auf letzteres das Kohlenwasserstoffbromaluminium einwirken, so erhält man hauptsächlich gesättigte Kohlenwasserstoffe der Fettreihe neben Bromwasserstoff; es scheint aber auch, und diefs gilt namentlich für die Homologen des Bromäthyls, dafs bei einer solchen Reaction der Wasser-

(1) Ber. (Ausz.) 1884, 163.

stoff des Kohlenwasserstoff-Bromaluminiums durch Alkylr
zum Theil ersetzt werde. — *Methylbromid* reagirt sell
180° nicht auf Bromaluminium, dagegen wirkt das Kohlenv
stoff-Bromaluminium bei 150° auf dasselbe ein, ohne dafs
ein einfaches Substitutionsproduct oder bestimmte Re
hierbei erhalten werden konnten; doch scheint es, als o
in diesem Falle der Wasserstoff der Organometallverbi
zum Theil durch Methyl substituirt werde. — An einer a
Stelle hat Derselbe (1) sich über die allgemeinen Wirk
des *Aluminiumbromids* (2) verbreitet und angegeben, da
Aluminiumhaloïdsalze sich auch mit sauerstoffhaltigen K
vereinigen. Selbst aus *Schwefligsäureanhydrid* erhielt E
Verbindung mit *Aluminiumchlorid.* Mittelst letzterem
ferner aus *Acetylchlorid* nach folgender Reaction folgend
bindung gewonnen : $Al_2Cl_6 + 4 C_2H_3OCl = Al_2Cl_6(C_4$
$+ 4 HCl$. Ueber diese Producte wurden jedoch nähere An
am bezeichneten Orte nicht gemacht.

J. H. Gladstone und A. Tribe (3) beschrieben
Methode der Darstellung von *Sumpfgas (Methan)* aus *Jod*
mittelst der Zink-Kupfer-Kette. Zu dem Ende construirt
einen *Apparat,* bestehend aus einer Flasche mit zweifach
bohrten Kork, sowie aufgesetztem längerem Rohr, welche
(Rohr und Flasche) granulirtes Zink enthielten. Um die K
Zink-Kette herzustellen, wurde das Zink zunächst mit etwa
dünnter Schwefelsäure abgespült, sowie danach mit ei
procentigen Kupfersulfatlösung übergossen, nach der Ums
(Entfärbung) der Zinklösung abgelassen und diese letzte
handlung noch dreimal wiederholt. Endlich wäscht ma
völligen Entfernung der Sulfatlösung noch drei- bis vierm
Wasser aus und spült letzteres mit Alkohol ab. Läfst m
die derart mit Alkohol durchfeuchtete, Kupfer-Zink entha
Flasche durch eine, die zweite Durchbohrung ihres K
durchsetzende, oben zu einem Scheidetrichter erweiterte

(1) Bull. soc. chim. [2] **42**, 325 (Corresp.). — (2) Vgl. JB. f. 18
— (3) Chem. Soc. J. **45**, 154.

ein Gemenge von gleichen Volumen Jodmethyl und Alkohol eintreten, so beginnt alsbald bei gewöhnlicher Temperatur die Zersetzung zu Sumpfgas und einer Organozinkverbindung, folgender Gleichung gemäfs : $CH_3J + C_2H_6O + Zn(Cu) = CH_4 + Zn(OC_2H_5, J) + (Cu)$, welches Gas durch eine Oeffnung in der aufgesetzten Röhre entweichen kann. Die Zersetzung des Jodmethyls ist hierbei so gut wie vollständig; man kann sie beschleunigen, namentlich am Schlusse, durch Einstellen der Flasche in ein Wasserbad von 40°.

Aehnlich der Bildung des *Acetylens* aus Chloroform (1) hat P. Cazeneuve (2) dieselbe auch aus *Jodoform* zu zeigen vermocht, und zwar fand Er zunächst, dafs dieses mit metallischem Silber sich direct zu Acetylen umsetzt, wesentlich der Gleichung gemäfs : $2 CHJ_3 + 6 Ag = C_2H_2 + 6 AgJ$. Die Reaction geht selbst bei gewöhnlicher Temperatur vor sich; um sie auszuführen, bedient man sich zweckmäfsig des gepulverten Silbers welches man mit dem Jodoform zusammenreibt, wonach im Rohr erwärmt wird. Aufser dem Acetylen bildet sich indefs bei dieser Reaction noch ein anderes, nicht näher untersuchtes, auf ammoniakalische Kupferlösung nicht wirkendes Gas, sowie ein Jodsubstitutionsproduct in Form eines dicken Oeles, von angenehmem chloroformähnlichem Geruch, süfsem Geschmack und Siedepunkt zwischen 175 und 180°, das indefs auch nicht näher untersucht wurde. — Analog wie Silber wirken Quecksilber, Kupfer, Eisen und namentlich Zink, sowie endlich auch nascirender Wasserstoff (aus Natriumamalgam). Nimmt man zur Reaction Zink und Kupfer oder auch Kupfer und Silber gemeinschaftlich, so erhält man fast ausschliefslich Acetylen, ohne Bildung des Jodderivats. — Obige Experimente wurden von Ihm auch als *Vorlesungsversuche* empfohlen.

G. Stillingfleet Johnson (3) berichtete über eine vortheilhafte Methode, *Acetylenkupfer* zu erhalten. Der dazu die-

(1) Berthelot, JB. für 1860, 426; Kletzinsky, JB. f. 1865, 485; Fittig, daselbst. — (2) Bull. soc. chim. [2] 41, 106. — (3) Chem. News 49, 127.

nende *Apparat*, der ohne Zeichnung nicht verständlich ge
werden kann, besteht im Wesentlichen aus einem Glasbel
in welchem *Acetylen* zugleich mit Luft (wie auch sonst
*F.*) zur Verbrennung gelangt. Modificirt wurde gege
anderen Anordnungen wesentlich die ammoniakalische L
von Kupferoxydul, welche Er durch Kochen (am Apparat s
von ammoniakalischem Kupfersulfat mit Glucoselösung bi
völligen Farblosigkeit darstellte.

M. Kutscheroff (1) hat die von Ihm (2) schon für
quecksilber studirte Einwirkung von *Acetylenkohlenwasser*
auf *Quecksilbersalze* für diese und Quecksilberoxyd fortg
— Durch Einleiten von *Allylen* bei gewöhnlicher Temp
in eine Lösung von *Quecksilberchlorid* erhielt Er einen w
fein krystallinischen Niederschlag unter Freiwerden von
säure, welcher nach dem Waschen mit Alkohol und Tro
im Vacuum über Schwefelsäure die Zusammensetzung 3H
$3HgO.2C_3H_4$ zeigte. Derselbe entsteht nach der Gleich
$6HgCl_2 + 3H_2O + 2C_3H_4 = 3HgCl_2.3HgO.2C_3H_4 + 6$
er ist in Wasser und kaltem Alkohol nicht, leicht löslich, j
unter Zersetzung, in Salzsäure und Essigsäure, bei welche
setzung *Aceton* sich bildet : $3HgCl_2.3HgO.2C_3H_4 +$
$= 2C_3H_6O + 6HgCl_2 + H_2O$. Infolge der Möglichke
nach dieser Gleichung bewirkten Umformung müssen, d
selbe bei höherer Temperatur sowie Gegenwart concentr
Salzsäure vor sich geht, diese beiden Factoren vermieden
den. Kühlt man die Reactionsflüssigkeit nach dem Erhitze
nach dem Zersetzen, ab, so erfolgt von Neuem umgekeh
Bildung der Quecksilber-Allylenverbindung. — Auch mit
*quecksilber* reagirt Allylen in einer analogen, wenn auc
Ihm nicht näher studirten Weise; mit Jodquecksilber
wenigstens gelang es nicht, daraus eine entsprechende V
dung zu bereiten. *Schwefels. Quecksilberoxyd* (Lösung von
in der verdünnten Säure) gab jedoch mit *Allylen* einen w

(1) Ber. 1884, 13 bis 29; siehe auch Bull. soc. chim. [2] 41
(Corresp.); vgl. JB. f. 1883, 512. — (2) JB. f. 1881, 346.

voluminösen Niederschlag der Formel $HgSO_4 . 5HgO . 3C_3H_4 . 7Hg_2O$, der wie der obige in Salzsäure unter Zersetzung löslich ist; *essigs. Quecksilberoxyd* einen gleich aussehenden von der Zusammensetzung $Hg(C_2H_3O_2)_2 . 3HgO . 2C_3H_4$, welcher durch Essigsäure sowie Salzsäure zu lösen resp. zu zersetzen ist. Sämmtliche Zersetzungen obiger Verbindungen gehen analog, d. h. unter Bildung von Aceton vor sich; durch Erhitzen für sich erfolgt keine explosionsartige, sondern im Gegentheil eine sehr ruhige Umsetzung, wodurch dieselben nicht als ungesättigte, sondern als gesättigte Producte erscheinen. Hiernach würden sie *Aceton-Quecksilberverbindungen* repräsentiren, wonach also die obige Quecksilberchloridverbindung nach der Formel $3HgCl_2 . HgO . 2(C_3H_4HgO)$ zusammengesetzt wäre. Indefs zeigte es sich, dafs durch Kali eine Gruppe von der Zusammensetzung $C_3H_4HgO$ nicht abzuspalten war; dieses griff lediglich das Chlor der gesammten Verbindung an, wobei diese jedoch nicht die Eigenschaft verlor, bei der Behandlung mit Säuren Aceton zu bilden. Es gelang übrigens umgekehrt durch directe Einwirkung von Quecksilberoxyd auf *Aceton* einen Körper: $(HgO)_3 . (C_3H_6O)_2$ zu erhalten, den Reynolds (1) aus Aceton mittelst Quecksilberchlorid und Kali darstellte und welcher Seinen (Kutscheroff's) Versuchen zufolge den Producten aus Allylen sich durchaus analog verhielt. Dementsprechend gab Er diesen besondere Structurformeln, welche, da sie noch der näheren Begründung bedürfen (*F.*), hier anzuführen füglich unterlassen werden kann. — Aehnlich wie Acetylen reagirt *Aethylacetylen* $CH_3-CH_2-C\equiv CH$ (aus *Methyläthylketon*) auf *Quecksilberchlorid*. Zur Darstellung dieses neuen Kohlenwasserstoffs wurde das Keton durch Phosphorpentachlorid in das Chlorid übergeführt, sowie dieses im verschlossenen Rohr durch alkoholisches Kali bei 170° zersetzt. Nach der Einwirkung destillirt man das rohe Aethylacetylen direct aus dem Rohr in eine ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür, zersetzt den entstehenden gelben Niederschlag mit schwacher

(1) JB. f. 1871, 527.

Salzsäure, sammelt das durch Kali gereinigte Gas in einer Schnee gekühlten Röhre und leitet dasselbe von hier aus i Sublimatlösung. Der hierbei entstehende Niederschlag b die Formel $3HgCl_2 . HgO . 2(C_4H_6HgO)$ (1), ist also ganz log der obigen, aus Allylen erhaltenen Quecksilberchloridve dung zusammengesetzt. Löst man ihn in Salzsäure, des die Lösung und sättigt das Destillat mit Potasche, so sch sich ein Körper von den Eigenschaften des Methyläthylk ab. — Ein Versuch zur Darstellung der Verbindung $C_3H_4$ aus *Quecksilberoxyd* und *Allylen* schlug fehl, dagegen ent die Verbindung $(C_3H_3)_2Hg$ durch Schütteln von Allylen dem Oxyd, welches in viel Wasser aufgeschlämmt war, be wöhnlicher Temperatur während mehrerer Tage. Dabei w das Gas unter Farbenveränderung des Oxydes (aus rot schmutzig olivengrün) absorbirt und ließen sich aus dem Filtrat geschiedenen Rückstand nach Beendigung der Rea mittelst starken heißen Alkohols feine glänzende, oft zolll gewöhnlich büschel- oder sternförmig vereinigte Krystall neuen Quecksilberverbindung gewinnen. Dieselben bes einen charakteristischen, an Knoblauch oder Phosphorwasse erinnernden, lang haftenden Geruch, sind in Wasser völlig kaltem Alkohol fast unlöslich, in Salzsäure sowie Essigsäur gegen löslich unter Zersetzung zu Allylen; beim Erhitze sich zersetzen sie sich ohne Explosion zu Quecksilber, K und flüchtigen, nach Benzol riechenden Producten; die S turformel des Körpers wäre demnach : $CH_3-C \equiv C-Hg-C \equiv C-$ Durch Vermischen seiner alkoholischen Lösung mit einer so von *Quecksilberchlorid* scheidet sich ein fein krystallini weißer Niederschlag der Formel $3HgCl_2 . HgO . [(C_3H_3$ $(HgO)_2]$ resp. $3HgCl_2 . HgO . 2(C_3H_4HgO)$ aus, welche Wasser und Alkohol nicht, in Säuren jedoch, allein unter stehung von Aceton, sich löst. — Die Verbindung $(C_3H_3$ bildet sich übrigens noch einerseits durch Einwirkung *Allylen* auf eine alkalische Lösung von *Quecksilberjodid* in

(1) Im Original (S. 24) steht $3HgCl_2 . HgO . (C_4H_6HgO)$.

kalium, andererseits durch die des gleichen Kohlenwasserstoffs auf eine mit Aceton und Kali versetzte Lösung von Quecksilberchlorid. Die anfangs niederfallenden blätterigen Niederschläge gestalten sich durch das Reinigen aus heifsem Alkohol zu den oben beschriebenen Nadeln. Statt der kalihaltigen Aceton-Quecksilberchloridlösung kann man auch die reine hieraus entstehende Reynolds'sche (1) Verbindung nehmen.

Anschliefsend an Seine (2) Untersuchungen über die *Acetylenderivate* theilte A. Sabanejeff (3) mit, dafs bei Einwirkung von alkoholischem Kali auf *Monobromäthylen-Phenyläther* $C_2H_4Br{-}OC_6H_5$ sich *Vinyl-Phenyläther* $C_2H_3{-}OC_6H_5$ bilde mit dem Siedepunkt 154 bis 156° sowie der Dichte 0,9918 bei 0°, aufserdem *Aethylen-Phenyl-Aethyläther* $C_2H_4(OC_6H_5, OC_2H_5)$, der bei 252° kocht und das spec. Gewicht 1,0372 bei 0° besitzt.

In Fortsetzung (4) Seiner Untersuchungen über die Einwirkung des Chlors auf *Isobutylen* fand Scheschukow (5), dafs die schon erwähnten isomeren *Isobutylenchloride* (besser *Monochlorisobutylene*) $C_4H_7Cl$ sich zweckmäfsig auf die Art erhalten lassen, dafs der Kohlenwasserstoff nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium in einen mit Schnee gekühlten Kolben zugleich mit dem (gleichfalls gewaschenen und mit Schwefelsäure getrockneten) Chlor geleitet wurde, aus welchem der Ueberschufs des Kohlenwasserstoffs in ein Gasometer abgeführt werden konnte. Er erhielt auf die Art circa 150 g Rohproduct innerhalb 12 bis 13 Stunden; aus diesem liefsen sich sodann nach dem Waschen und Trocknen (über Chlorcalcium) sowie Kochen am Rückflufskühler, zur Entfernung des überschüssigen Isobutylens, durch Fractioniren die zwei Chloride gewinnen, von denen das eine bereits als *Isocrotylchlorid* (Siedepunkt 62 bis 65°) bezeichnet wurde. Dieses ist jedoch identisch mit dem von Oeconomides (6) erhaltenen *Monochlorisobutylen* $(CH_3)_2{=}C{=}CHCl$. Das zweite, noch nicht näher beschriebene Chlorid

(1) JB. f. 1871, 527. — (2) JB. f. 1883, 508 ff. — (3) Bull. soc. chim. [2] 41, 253 (Corresp.). — (4) JB. f. 1883, 514. — (5) Ber. (Ausz.) 1884, 412. — (6) JB. f. 1881, 592.

besitzt die schon vermuthete Structurformel $CH_2=C=(CH_3, C$[illegible]
es siedet zwischen 72 und 75° und wird als *Isobutenylc*[illegible]
(besser *β-Monochlorisobutylen*) bezeichnet. Das hieraus mi[illegible]
Aethylalkoholnatrium bereitete *Alkoholat (Aethylisobutylen*[illegible]
fälschlich Aethyläther benannt) siedet zwischen 78 und
während der bereits erwähnte, aus dem Isocrotylchlorid d[illegible]
stellte *Aethylisocrotyläther* bei 92 bis 94° siedet. — Aufse[illegible]
obigen Chloriden findet sich in den unter 62° destillirende[illegible]
theilen des Rohproducts tertiäres Butylchlorid. — Aus dem
butenylchlorid (β-Monochlorisobutylen) wurde durch Koche[illegible]
Potaschelösung (2 Thle. Chlorid, 3 Thle. Kaliumcarbona[illegible]
40 Thle. Wasser) ein Alkohol: *Isopropenylcarbinol* $C_4H_8$[illegible]
wonnen, indeſs wie es scheint nicht in reinem Zustande
zwar vom Siedepunkte 112 bis 113,5°; sein *Essigester* (mi[illegible]
Essigsäureanhydrid) siedet bei 120°. Durch Erwärmen nu[illegible]
einem Tropfen einer Mineralsäure geht der Alkohol in de[illegible]
isomeren Isobutyraldehyd über; durch zweitägiges Hinstelle[illegible]
bei 0° gesättigtem Jodwasserstoff entstand unter reichli[illegible]
Ausscheiden von Jod nach folgender Gleichung *tertiäres Bu*[illegible]
*did*: $CH_2OH(CH_3)C=CH_2 + 3 HJ = (CH_3)_2CJ-CH_3 +$[illegible]
$+ J_2$. Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf das I[illegible]
tenylchlorid bildet sich das von Bouvette (1) beschri[illegible]
*Isobutylenchlorür* $CH_3-CCl-CH_2Cl$ (Siedepunkt 106 bis [illegible]
Zur Operation bringt man das Chlorid unter Abkühlung
Schnee und Salz mit rauchender Salzsäure zusammen, s[illegible]
später mit der gasförmigen Säure und erwärmt im Rohr auf
Das so erhaltene Isobutylenchlorür läſst sich durch Ka[illegible]
carbonat in das entsprechende Isobutylenglycol überführe[illegible]
Im Anschluſs an obige Untersuchungen studirte Ders[illegible]
auch die Einwirkung von Chlor auf *Pseudobutylen*, wodur[illegible]
das bekannte *Pseudobutylenchlorür* vom Siedepunkte 112 bis
erhielt; und endlich fand Er, daſs aus dem von Puch[illegible]
dargestellten *Butylen* mittelst Chlor ein Butylenchlorür nich[illegible]

(1) JB. f. 1882, 441 (Pseudobutylenchlorür). — (2) JB. f. 1888, 5[illegible]

wonnen werden konnte. Derselbe (1) prüfte endlich die Einwirkung von Jodwasserstoff auf *Isobutylen*, wobei Er fand, daſs nur ein Säurehydrat von mindestens der Dichte 1,7 (Siedepunkt 127°) auf den Kohlenwasserstoff wirken könne; Chlorwasserstoffsäure von der Concentration 1,1 (Siedepunkt 111°) wirkt bei 100° auf denselben ein.

Die Arbeit von C. Schorlemmer und T. E. Thorpe (2) über das *Heptan* aus *Pinus Sabiniana* (3) ist auch in einem amerikanischen Journal (4) erschienen.

S. Reformatsky (5) bereitete analog dem Körper $C_{10}H_{18}$ (6) auch einen *Kohlenwasserstoff* $C_8H_{14}$ aus *Diäthylallylcarbinol* (Allyldiäthylcarbinol) (7). Zu seiner Darstellung erhitzt man das letztere mit $1^1/_2$ Vol. verdünnter Schwefelsäure (gleiche Thle. Wasser und Säurehydrat) im geschlossenen Rohr während 10 Stunden auf 100°, hebt das entstandene Oel von der Säure ab, trocknet und fractionirt dasselbe. Die zwischen 120 und 140° siedenden Antheile des so gewonnenen rohen Kohlenwasserstoffs müssen danach über Natrium einige Zeit hindurch gekocht, abdestillirt, mit letzterem von Neuem im Rohr etwa 10 Stunden hindurch auf 130 bis 150° erhitzt und endlich in einem Kohlensäurestrom destillirt werden. Die danach resultirende Fraction mit dem *Siedepunkt* 122 bis 123° stellt den reinen Kohlenwasserstoff $C_8H_{14}$ vor, der im Uebrigen als farblose, leicht bewegliche, eigenthümlich riechende Flüssigkeit erscheint, die in Alkohol, Aether wie Benzol leicht löslich ist. Ihre Dichte beträgt bei 0° 0,7734, bei 15,4° 0,7588 (bezogen auf Wasser von 0°); an der Luft oxydirt sie sich zu einer dicklichen Masse, wahrscheinlich $C_8H_{14}O_2$. Mit Brom vereinigt sich der Kohlenwasserstoff in ätherischer Lösung zu dem *Bromür* $C_8H_{14}Br_2$, welches übrigens nicht rein und zwar in Form einer schweren dicken, bräunlich gefärbten Flüssigkeit erhalten wurde. Durch Oxydation mit dem

(1) Bull. soc. chim. [2] 42, 329 (Corresp.), wo der russische Name Chéchoukoff übersetzt ist. — (2) JB. f. 1883, 520. — (3) JB. f. 1879, 361; f. 1880, 438. — (4) Am. Chem. J. 6, 28. — (5) J. pr. Chem. [2] 30, 217. — (6) JB. f. 1883, 524. — (7) JB. f. 1878, 526; f. 1879, 498 f.

Chromsäuregemisch (anfangs an einem warmen Orte, späte dem Wasserbade) wird der Kohlenwasserstoff wesentlich in pionsäure und Essigsäure neben wenig Ameisensäure üb führt, wonach ihm die *Structurformel* ($CH_3$-CH=, $C_2H_5$=)≡C- CH=$CH_2$ zukommen dürfte. – Nach Kanonnikoff ist sein *Refractionsäquivalent* $R_A$ resp. $R_\alpha$ gleich den in folg Tabelle mit den entsprechenden sonstigen Daten zusamm stellten Zahlen, welche übrigens mit der von Brühl (1) benen Regel nicht in Einklang stehen.

| | B | $\frac{n_\alpha - 1}{d}$ | $P\frac{n_\alpha - 1}{d}$ | $R_\alpha$ | Diff. | $\frac{A - 1}{d}$ | $P\frac{A - 1}{d}$ | $R_A$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,63546 | 0,5841 | 64,25 | 58,2 | 6,05 | 0,5646 | 62,11 | 56,94 |
| 2 | 0,64696 | 0,5845 | 64,29 | 58,2 | 6,09 | 0,5647 | 62,12 | 56,94 |

G. Lemoine (2) untersuchte die höheren *Kohlenw stoffe* (3) des *amerikanischen Petroleums* (4). Durch fracti Destillation gelang es Ihm, daraus zu isoliren: 1) *Octan* Siedepunkte 121° (bei 779 mm Druck) und der Dichte bei 12,1°; 2) *Nonan*, und zwar zwei *isomere* Körper, von der eine bei 129,5 bis 131,5°, der andere von 135 bis 137 dete. Aus einem Gemisch dieser Kohlenwasserstoffe, w aber wesentlich den bei 135° siedenden Körper enthielt, be Er durch Einwirkung von Chlor bei einer 65° nicht errei den Temperatur *Monochlornonan* vom Siedepunkte 180 bi und der Dichte 0,911 bei 23,3° sowie 0,908 bei 25,8°. Da einem zwischen 130 und 135° siedenden Nonan darge Monochlorderivat gab in üblicher Weise mittelst alkoholi Kaliumacetats u. s. w. einen *Nonylalkohol* vom Siedepunkt bis 189° und dem spec. Gewicht 0,855 bei 18,5°. Als Nebe duct bei dieser, gelegentlich in größerem Maßstabe wiederh Operation entstand ein *Nonylen*, das bei 133 bis 136° s

(1) JB. f. 1879, 154; f. 1880, 180; vgl. auch Kanonnikoff nonnikow), JB. f. 1881, 114, 313 f. — (2) Bull. soc. chim. [2] 41 — (3) Vgl. Krafft, JB. f. 1882, 48. — (4) JB. f. 1880, 435 f. und 1

und bei 18,4° die Dichte 0,853 besafs. 3) *Decan* vom Siedepunkte 151 bis 160° bei 757 mm (67,5° bei 36 mm) sowie den Dichten 0,764 bei 0°; 0,753 bei 15,6° und 0,751 bei 17°, welches ein bei 201 bis 202° siedendes *Monochlordecan* giebt. Dieses zeigt die Dichte 0,980 bei 19°; mit alkoholischem Kali bei 110° zersetzt es sich zu einem *Decylen*, einer gegen 165° siedenden Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,855 bei 14°. Aus dem Monochlordecan gewann Er ferner mittelst essigs. Kaliums und Verseifen neben Decylen einen *Decylalkohol*, dessen Eigenschaften waren: Siedepunkt gegen 200° und Dichte 0,858 bei 18,5°.

F. Krafft (1) hat Seine (2) Darstellungen höherer *Olefine* auf die Homologen des *Acetylens* ausgedehnt. Aus dem Dodecylen (3) gewann Er auf folgende Weise *Dodecyliden* $C_{12}H_{22}$; ersteres wird in einem mehrfachen Gewicht Schwefelkohlenstoff gelöst, danach mit einer Kältemischung gekühlt und mit gleichfalls durch Schwefelkohlenstoff verdünntem Brom in *Dodecylenbromür* $C_{12}H_{24}Br_2$ übergeführt, welche Verbindung nach dem Aufnehmen in Alkohol, Fällen mit Wasser und Trocknen über Schwefelsäure ein farbloses Oel bildet, das unterhalb — 15° erstarrt. Zur Umwandlung in das Dodecyliden erwärmt man dasselbe zunächst im offenen Gefäfs mit alkoholischem Kali, fällt das Product mit Wasser aus und erhitzt das Ausgefällte von Neuem mit dem gleichen Reagens auf 150° im Rohr. Das danach wieder mit Wasser abgeschiedene Dodecyliden läfst sich unter vermindertem Druck leicht rectificiren; unter 15 mm siedet es bei 105°, unterhalb — 9° kann man es zum Erstarren bringen; die Dichte bei 0° beträgt $d_0 = 0,8030$, bei 15° $d_{15} = 0,7917$ (bezogen auf Wasser von 4°), woraus sich für — 9° ergiebt; $d_{-9} = 0,8097$. — In ganz analoger Weise stellte Er aus Tetradecylen (4) zunächst *Tetradecylenbromür* $C_{14}H_{28}Br_2$ (eine unter 0° erstarrende Flüssigkeit) dar und aus diesem *Tetradecyliden* $C_{14}H_{26}$, welches letztere bei niederer Temperatur eine grofskrystallinische Masse vorstellt, die bei 6,5°

(1) Ber. 1884, 1371. — (2) JB. f. 1882, 43; f. 1883, 529. — (3) JB. f. 1883, 529. — (4) Daselbst, 529 f.

schmilzt und bei 134° unter 15 mm Druck siedet. Ihre
Gewichte sind : $d_{6,5}$ = 0,8064; $d_{15,2}$ = 0,8000; $d_{30}$ = (
— Aus Ceten (1) erhielt Er ferner, gleichfalls in analoger
ein Cetylen (2) $C_{16}H_{30}$, welches Er *Hexadecyliden* $C_{16}H_{30}$
Das entsprechende *Hexadecylidenbromür* $C_{16}H_{32}Br_2$ is
schwachem Alkohol bei 0° umzukrystallisiren; es schmil
13,5°; der Kohlenwasserstoff selbst zeigt glasglänzende
bei 20° schmelzende Krystalltafeln, die unter 15 mm bei
sieden und die spec. Gewichte $d_{20}$ (geschmolzen) = (
$d_{30}$ = 0,7969 besitzen. Der gleiche Kohlenwasserstoff
auch aus einem Ceten (Hexadecylen) gewonnen, welches m
synthetisch erhaltenem Hexadecylalkohol bereitet war. —
lich konnte Er noch *Octodecylenbromür* $C_{18}H_{36}Br_2$ resp
entsprechenden Kohlenwasserstoff aus Octodecylen (3) gew
Das Bromür löst sich schwer in Alkohol, aus welchem
silberglänzenden, bei 24° schmelzenden Blättern kryst
während das daraus bereitete *Octodecyliden* $C_{18}H_{34}$ (w
ebenfalls grofse Blätter zeigt) bei 30° schmilzt, bei 184°
15 mm Druck siedet und das spec. Gewicht beim Schmelz
$d_{30}$ = 0,8016 besitzt. — Wie aus obigen Daten herv
sind die *spec. Gewichte* beim Schmelzpunkt für die obigen
lenwasserstoffe fast gleich, ähnlich wie es diejenigen (fü
gleichen Zustand) der betreffenden Kohlenwasserstoffe C
(Decane) waren (4), sowie die der Formel $C_nH_{2n}$ (Decylen
Das *Molekularvolum* dieser Körper zeigt mithin eine best
Differenz (= ± 35,7); welche Thatsache, im Gegensatz z
von Schiff (5) gemachten Beobachtungen dahin präcisirt w
kann, dafs nur bei wirklichen (d. h. im engeren Sinne)
*logen* (und zwar für vergleichbare Temperaturen) eine
mäfsigkeit in Bezug auf das Molekularvolum zu finden ist

L. Naudin (6) erhielt einen *Kohlenwasserstoff* $C_{18}H_3$

(1) JB. f. 1883, 530. — (2) Vgl. Chydenius, JB. f. 1867,
(3) JB. f. 1883, 530. — (4) JB. f. 1882, 43. — (5) Dieser JB. S.
vgl. übrigens Lossen und Zander, diesen JB. S. 82. — (6) Bu
chim. [2] 41, 483.

Er *β-Octadecen* oder besser *Anthemen* nennt, aus römischen *Kamillen (Anthemis nobilis)* auf folgende Art. Man zieht die Blumen in erschöpfender Weise mit Petroleumäther aus, destillirt vom Auszuge $^9/_{10}$ ab und läfst den Rückstand an einem kühlen Orte stehen, woselbst sich nach 24 Stunden daraus grofse seidenartige Büschel absetzen, ein Gemisch des neuen Körpers mit einem von höherem Schmelzpunkt (188 bis 189°), welcher letzterer bis dahin nicht näher untersucht wurde. Zur Trennung derselben wird das Gemisch mit dem 20 fachen Gewicht Alkohol am Rückflufskühler unter Hinzufügung von Thierkohle gekocht und die Lösung später kochend filtrirt, aus welcher sich sodann zunächst das Anthemen absetzt, während die andere Verbindung in der Mutterlauge verbleibt; letzteres kann sodann mittelst 12 mal wiederholter fractionirter Krystallisation völlig rein erhalten werden. Danach bildet dieses Anthemen feine weifse, geruch- und gemacklose mikroskopische Nadeln, die bei 63 bis 64° schmelzen, gegen 440° (im Schwefeldampf) sieden und das spec. Gewicht 0,942 bei 15° besitzen. In Wasser sind sie nicht, hingegen löslich in anderen Mitteln (Aether, Petroleum, Schwefelkohlenstoff, Chloroform), sowie etwas in kochendem absolutem Alkohol, von welchem 1 Liter 0,333 g des Kohlenwasserstoffs lösen. Die Elementaranalyse brachte zwar keine glatten Zahlen für die Formel $C_{18}H_{36}$, dagegen gelang es mit Hülfe der Dampfdichtebestimmung sowie des Verhaltens gegen Brom diese Formel einerseits, sowie andererseits festzustellen, dafs der Körper dennoch keineswegs zu den ungesättigten, sondern im Gegentheil zu den gesättigten Verbindungen gehöre. Vielleicht ist er analog den Paraffenen Schützenberger's (1) zusammengesetzt.

(1) Schützenberger und Jonine, JB. f. 1880, 485; siehe auch Beilstein und Kurbatow, daselbst.

**Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe.**

C. Friedel und J. M. Crafts (1) haben Ihre (2 Theil in Gemeinschaft mit E. Ador ausgearbeitete M der allgemeinen Darstellung *aromatischer Kohlenwass* mittelst Aluminiumchlorid sehr ausführlich niedergeschr In Rücksicht auf das bereits Mitgetheilte (2) ist nu Folgendes zu erwähnen : Bei der Oxydation von *Penta* *benzol* (5 g) mit einer Lösung von Kaliumpermanganat in gewöhnlicher Temperatur, wozu drei bis vier Monate er lich sind, entsteht *Benzolpentacarbonsäure* $C_6H(COOH)_5$. die man nach dem Verdampfen des Rohproducts mit Essigsäure als Kaliumsalz erhält. Dieses wird zur Gewi der freien Säure ins Silbersalz übergeführt und letzteres durch Salzsäure zersetzt; sie stellt sodann eine weiſse an Masse vor, welche über Schwefelsäure 6 Mol. Wasser v sowie mit Baryum-, Kupfer- und Bleisalzen entspre Niederschläge giebt. Das Calciumsalz krystallisirt in k Nadeln. — Statt des Triphenylmethans, welches neben phenylmethan auch aus Benzol mit Tetrachlorkohlenstoff mit Chloroform) entsteht, erhielt Er manchmal, und zwar das Rohproduct, ehe es verarbeitet wurde, einige Zeit ges hatte, *Triphenylcarbinol* (3) vom Schmelzpunkt 162,5°. erwies sich im übrigen als dimorph; es zeigt manchmal gonale (beständige) Prismen, manchmal (unbeständige) gonale Dodekaëder. — Läſst man Aluminiumchlorid (30 ein Gemisch von *Tetrachlorkohlenstoff* (30 g) und *Benzol* ( rasch einwirken, fügt Wasser (7 g) hinzu, läſst eine stehen und versetzt nunmehr allmählich mit einem Ueber von Methylalkohol, so erhält man *Triphenylcarbinol-M* *äther* $(C_6H_5)_3{\equiv}C{-}OCH_3$. Um diesen zu gewinnen, destilli vom Rohproduct den Alkohol auf dem Wasserbade ab, den schwarzen Rückstand krystallisiren und reinigt d

(1) Ann. chim. phys. [6] **1**, 449 bis 522. — (2) JB. f. 1877, f. 1879, 372; f. 1880, 455; f. 1882, 371, 425. — (3) JB. f. 1874, 4

haltenen Krystalle mittelst Thierkohle aus Methylalkohol, wodurch der reine Körper sich in Blättern absetzt, die bei 82° schmelzen.

E. Lellmann (1) erörterte auf Grund von Untersuchungen über das Verhalten der isomeren *o-*, *m-* und *p-Mononitroaniline* (2) die Constitution des *Benzols*. Er fand, dafs die *Chlorhydrate* derselben sich sehr verschiedenartig mit Wasser, das auf völlig gleiche Weise hinzugebracht wurde, zersetzten, so dafs sie nach 14 Tagen bei gewöhnlicher Temperatur in Säure und Base zerfallen waren : vom Orthoderivat 9,64 Proc., vom Paraderivat 5,21 Proc. und vom Metaderivat nur 0,84 Proc. Erwärmte Er mit dem Wasser kurze Zeit bis zum beginnenden Sieden, so erhielt Er folgende Zersetzungen : vom Orthoderivat 63,8 Proc., vom Paraderivat 13,1 Proc. und vom Metaderivat 3,4 Proc. Es geht hieraus zur Genüge hervor, dafs, im Gegensatz zur allgemeinen Annahme der gröfseren Beständigkeit von Paraderivaten gegenüber ihren Isomeren, bei der in Rede stehenden Verbindung das Metaderivat sich als das beständigste erweist. Aehnliche bekannte Beispiele der gröfseren Beständigkeit von Meta- gegenüber Ortho- und Paraderivaten werden von Ihm noch erörtert, um darzuthun, dafs in Rücksicht auf die „positive" Stellung der Gruppen am Benzolkern die Parastelle nicht als die entfernteste resp. nicht als der Punkt zu betrachten sei, welcher dem Angriff von aufsen am meisten Widerstand entgegenbringe. Infolge dessen spricht Er Sich auch gegen die Richtigkeit der gebräuchlichen Kekulé'schen Benzolformel aus, indem Er der, wie Er sich ausdrückt, „Diagonalformel" des Benzols (3) vor den übrigen Formeln den Vorzug giebt.

In einer Abhandlung von C. Böttinger (4), betitelt : Beziehung zwischen *Benzol* und *Pyridin*, ist lediglich von Spaltungsproducten der Uvitaminsäure und Uvitonsäure, die sich als gleich-

(1) Ber. 1884, 2719. — (2) Dieser JB. : aromatische Amine. — (3) Vgl. diesfsbezüglich die JB. f. 1882, 407 besprochenen Abhandlungen. — (4) Ber. 1884, 144.

artig erwiesen und die an anderer Stelle in diesem Beri
erörtert sind, die Rede.

A. Combes (2) hat die Friedel-Crafts'sche React
mittelst Aluminiumchlorid auch auf Anwendung von gec
Aldehyden ausgedehnt. Er erhielt, als Er eine Lösun
200 g *Chloral* in einem grofsen Ueberschufs von *Benzol* s
und sodann in kleinen Antheilen das Metallchlorid hinz
einen *Aldehyd* der Formel $C_6H_5-CCl_2-CHO$. Zu seine
stellung bringt man die Reactionstemperatur auf 70°, läfs
bei 1½ Stunden hindurch einwirken, reinigt danach r
Wasser und destillirt im Vacuum. Auf die Weise gewinn
eine farblose dickliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 180°
5 mm Druck, welche die *Chlorwasserstoffverbindung* des
hyds : $C_6H_5-CCl_2-CHO.HCl$ vorstellt, die im Vacuum
Zersetzung destillirt werden kann. Bei gewöhnlichem
siedet dieselbe bei 265°, aber unter Dissociation. Um
den Aldehyd selbst zu bereiten, läfst man sie bei gewöh
Temperatur über Kali stehen; jener zeigt die bekannte
cirenden Eigenschaften der Aldehyde, auch vereinigt e
wenngleich schwierig, mit Natriumdisulfit; mit Kali
Wärme bildet sich aus ihm Benzaldehyd, durch Oxydati
steht die (nicht näher untersuchte) *Säure* $C_6H_5-CCl_2-$(
durch erneute Einwirkung von Aluminiumchlorid und
unter theilweiser Verkohlung *Triphenyläthan* $(C_6H_5)_3\equiv$(
einen in hellgelben Formen krystallisirenden, grün fluore
den Körper vom Schmelzpunkt 205°.

C. Friedel und J. M. Crafts (4) haben durch
kung von Methylenchlorür (Siedepunkt 40 bis 45°) auf
in Gegenwart von Aluminiumchlorid neben *Ditolylmeth*
auch *Dimethylanthracen* (6) vom Schmelzpunkt gegen 2
halten. Die Reaction läfst sich daher in zwei Gleic

(1) Böttinger, Amine der Fettreihe (Pyridin). — (2) Com
**96**, 678; Bull. soc. chim [2] **41**, 382. — (3) JB. f. 1877, 3
(4) Bull. soc. chim. [2] **41**, 322. — (5) JB. f. 1874, 425; f. 1879,
(6) JB. f. 1872, 426.

schreiben: 1) $2\,C_6H_5CH_3 + CH_2Cl_2 = CH_2(C_6H_4CH_3)_2 + 2\,HCl$ und 2) $2\,C_6H_5CH_3 + 2\,CH_2Cl_2 = CH_3{-}C_6H_3{=}C_2H_2{=}C_6H_3{-}CH_3 + 4\,HCl + H_2$. Da nach Gleichung 2) Wasserstoff im freien Zustande auftritt, so scheint in diesem Falle zunächst Dimethylanthracenhydrür sich zu bilden, welches später zerfällt; daneben entsteht auch nachweislich p- und m-Xylol. Man arbeitet im Uebrigen am Rückflufskühler in sehr gelinder Wärme, reinigt später das Product mittelst Wasser und rectificirt. — Läfst man in gleicher Weise Methylenchlorür auf *Benzol* einwirken, so erhält man analog *Diphenylmethan* (1) und *Anthracen* (2), folgenden Gleichungen gemäfs: 1) $2\,C_6H_6 + CH_2Cl_2 = (C_6H_5)_2{=}CH_2 + 2\,HCl$ und 2) $2\,C_6H_6 + 4\,CH_2Cl_2 = C_6H_4{=}C_2H_2{=}C_6H_4 + 4\,HCl + 2\,CH_3Cl + Cl_2$; daneben entsteht etwas Toluol, wahrscheinlich infolge des auftretenden Methylchlorids. — Obiges Dimethylanthracen entsteht auch durch directe Einwirkung von Aluminiumchlorid auf *Xylylchlorid*.

J. C. Efsner und E. Gossin (3) haben Sich mit der Einwirkung von *Acetylchlorid* auf *Toluol* bei Gegenwart von Aluminiumchlorid befafst und auf die Weise *Acetyltoluol* darstellen können. Zur Reaction giebt man das Toluol (1 kg) in einen Kolben mit langem Halse nebst einer kleinen Menge (25 g) Aluminiumchlorid, verbindet mit einem Rückflufskühler und fügt das Acetylchlorid (200 g) in kleinen Antheilen, sodann auch noch etwas Metallchlorid, hinzu. Die sehr energische Reaction vollzieht sich unter Entbindung von Salzsäure; hat diese gänzlich aufgehört, so giefst man die Masse in Wasser und reinigt sie später durch Fractionirung, wobei man das Acetyltoluol als eine bei 224 bis 225° siedende, bei 20° nicht erstarrende Flüssigkeit erhält. (Ausbeute 10 Proc.). Bei 22° besitzt dasselbe das spec. Gewicht 0,9891; durch alkoholisches Kali wird die Acetylgruppe daraus abgespalten; in alkalischer Lösung wird es durch Permanganat zu Isophtalsäure oxydirt, weshalb es als *m-Acetyltoluol* $C_6H_4(CH_{3[1]}, COCH_{3[3]})$ anzusprechen

(1) Benzylbenzol, JB. f. 1871, 436. — (2) Vgl. Anschütz und Eltzbacher, JB. f. 1883, 576 f. — (3) Bull. soc. chim. [2] 42, 95.

ist. Neben diesem entsteht aber bei der Reaction (durc
Oxydationsproducte erwiesen) noch etwas o- und p-Deriva

J. C. Efsner und E. Gossin (1) studirten die Einwi
von activem und inactivem *Amylchlorid* sowie *Amylen* au
*luol* bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Das Produc
Reaction mit activem Amylchlorid, welches mit Leichtigk
erhalten ist, stellt ein *m-Amyltoluol* $C_7H_7-C_5H_{11}$ vor, welch
reinen Zustande zwischen 207 und 209° siedet und eine far
aromatisch nach Campher riechende Flüssigkeit bildet vom
Gewicht 0,8679 bei 22°. Durch Oxydation mit Perman
bei 100° (während 10 Tagen) geht sie in Isophtalsäure üb
Inactives Amylchlorid giebt das gleiche Amyltoluol, wä
Amylen ein Gemenge liefert von wesentlich zwar auch m-A
toluol, jedoch mit etwas o- und p-Derivat, welche let
Körper indefs nur durch die Oxydationsproducte erwiesen
den. Im Allgemeinen ist also die Wirkung des Amylen
dem der Amylchloride gleich, woraus zu schliefsen wäre,
letztere zunächst durch den Einflufs des Aluminiumchlori
ersteres übergehen, so dafs die Gleichung bestände : (CH
$=CH-CH_3 + C_6H_5-CH_3 = [(CH_3)_2, C_2H_5]\equiv C-C_6H_4(CH_3)$.

J. Levinstein (2) fand zum Unterschiede von de
bräuchlichen Ansicht, dafs die englischen und schotti
Theer-*Xylole* kein *o-Xylol* enthalten, dieses in fast dem gle
Verhältnifs darin wie das p-Xylol; im Uebrigen bestande
fast nur aus m-Xylol. Zur Trennung der drei Isomeren
diente Er sich der Erfahrungen von Tawildarow (3)
Jacobsen (4) und verfuhr dem entsprechend auf die W
dafs Er 100 ccm des zu untersuchenden Xylols in einem
ben mit 40 ccm Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht, verd
durch 60 ccm Wasser, zur Zerstörung des o- und p-Xylol
$^1/_2$ bis 1 Stunde hindurch unter fortwährendem Umscht
kochte (bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen), den u
störten Kohlenwasserstoff von der Säure befreite, mit Na

(1) Bull. soc. chim. [2] 42, 218. — (2) Ber. 1884, 444. — (3)
1870, 583 f. — (4) JB. f. 1878, 385 f.

lauge wusch und mit Dampf übertrieb, sowie danach das Destillat (ein Gemenge von m-Xylol und Fettkohlenwasserstoffen) mit $1^1/_2$ Vol. concentrirter Schwefelsäure $^1/_2$ Stunde hindurch durchschüttelte, um das m-Xylol in die Sulfosäure zu verwandeln. Der schliefslich verbleibende Rückstand besteht sodann nur aus Kohlenwasserstoffen der Fettreihe. Da auf diese Art nur m-Xylol nebst den letzteren bestimmt werden konnte, so überführte Er zur Bestimmung des p-Xylols (o-Xylol wurde aus dem Verlust berechnet) durch Schütteln des Rohxylols (100 ccm) mit concentrirter Schwefelsäure (120 ccm) das darin enthaltene o- und m-Derivat in die Sulfosäure, entfernte diese nebst der Schwefeläure, mafs das zurckbleibende Gemisch von p-Xylol + Fettkohlenwasserstoffen und behandelte dieses mit einem gleichen Volum rauchender Schwefelsäure (20 Proc. Anhydridgehalt). Dadurch wird das p-Xylol gelöst, während die Fettkörper zurückbleiben; die Differenz ergiebt den Betrag an jenem. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt :

| | Ursprung | Sp. G. bei 19° | Siedep. | m-Xylol in Proc. | p-Xylol in Proc. | o-Xylol in Proc. | Fettkohlenwasserstoffe in Proc. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Englisch | 0,8629 | 134-140° | 87 | 6 | 4 | 3 |
| 2 | „ | — | 140-143 | 87 | 4 | 6 | 3 |
| 3 | „ | — | 141-145 | 83 | 5 | 7 | 5 |
| 4 | „ | 0,866 | 138-141 | 79 | 3 | 15 | 3 |
| 5 | Schottisch | 0,8574 | 134-140 | 72 | 8 | 12 | 8 |
| 6 | „ | — | 139-141 | 70 | 5 | 15 | 10 |
| 7 | Englisch + Schottisch | 0,8605 | 134-141 | 81 | 10 | 3 | 6 |
| 8 | „ | — | 136-142 | 86 | 6 | 4 | 4 |
| 9 | „ | 0,8613 | 136-141 | 86 | 6 | 2 | 6 |
| 10 | „ | — | 140-141 | 86 | 3 | 5 | 6 |
| 11 | „ | 0,8600 | 136-142 | 85 | 6 | 3 | 6 |
| 12 | Gasxylol | — | 138-144 | 47 | 8 | 13 | 26 |

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, dafs der Siedepunkt der rohen Xylole kein Kriterium für ihre Reinheit ist, was namentlich an Nr. 10 zu erkennen ist, welches als reines m-Xylol bezogen war und den Siedepunkt innerhalb eines Grades zeigte.

A. Baeyer und C. Pape (1) beschrieben ein paar
vate des *o-Xylols*. — *o-Xylylencyanid* $C_6H_4(CH_2CN)_2$ en
leicht durch Einwirkuug von Cyankalium (im geringen U
schufs) auf o Xylylenbromid (S. 535). Man löst dazu das C
in wenig Wasser, fügt das 2- bis 3fache Volum Alkohol
später das fein gepulverte Bromid, schüttelt gut durch und
das Ganze stehen, wonach es sich freiwillig bis zum S
erhitzt. Nach der Einwirkung überläfst man die Masse
einige Stunden hindurch sich selbst, verdünnt sodann
Wasser und zieht mit Aether aus, welcher den neuen K
in grofsen, wohlausgebildeten Krystallen hinterläfst, di
Reinigung abgeprefst und aus Aether mittelst Thierkohle
Kochen) umkrystallisirt werden müssen. Das reine
schmilzt bei 59 bis 60°; in Aether und Alkohol löst es
ziemlich leicht, mit Wasserdämpfen ist es etwas flüchtig.
man es mit Natronlauge oder besser (zur Vermeidung des
tretens schmieriger Producte) mit verdünnter Schwefe
während einiger Zeit am Rückflufskühler, so geht das Ni
*o-Phenylendiëssigsäure* $C_6H_4(-CH_2-COOH)_2$ über. Zur G
nung der letzteren extrahirt man das mit Wasser verd
Rohproduct mit Aether und krystallisirt die rohe Säure
dem Kochen mit Thierkohle aus Wasser um. Sie zeigt d
feine farblose, bei 150° schmelzende Nadeln, die in A
Alkohol und heifsem Wasser leicht löslich sind. Ihr (
sirtes) Silbersalz ist in Wasser unlöslich.

A. Colson (2) bereitete einige *Xylolderivate*. — *o-*
*glycol* $C_6H_4(CH_2OH)_2$ ist bereits von Hessert (3) unte
Namen *Phtalalkohol* beschrieben worden; von Colson
der Körper durch Erhitzen von o-Xylylenbromid in 20
Thln. Wasser mit der nöthigen Menge Kaliumcarbonat
stellt und aus dem Rohproduct durch Eindampfen, Aufn
in Aether und Verdunsten des letzteren gewonnen. Er sc
sodann bei 64,2 bis 64,8°; bei 16° ist er in 5 Thln. Al

(1) Ber. 1884, 447. — (2) Compt. rend. 98, 1543. — (3)
1879, 504.

6 Thln. Wasser, leichter noch in Aether löslich und besitzt er im flüssigen Zustande (bei 75°) eine Dichte von 1,141. Das eben erwähnte *o-Xylylenbromid* $C_6H_4(CH_2Br)_2$ erhielt Er durch tropfenweise Einwirkung von Brom auf o-Xylol bei 140 bis 190°; es wird durch Auswaschen mit Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und bildet sodann eine bei 94,6° schmelzende Verbindung, welche infolge dieser Eigenschaft mit den von Radziszewski und Wispek (1) beschriebenen Körpers nicht identisch zu sein scheint, wohl aber mit dem von Baeyer und Perkin (2) erhaltenen. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in wässeriger Lösung entstand daraus Phtalsäure; Alkohol verseift das Bromid zum Theil. — *o-Xylylenchlorid* $C_6H_4(CH_2Cl)_2$ erhält man durch Erhitzen des obigen Glycols (Phtalalkohols) mit dem 20- bis 25 fachen seines Gewichts concentrirter Chlorwasserstoffsäure, aus welcher Reactionsmasse es sich in Krystallen absetzt, die bei 54,8° nach der Reinigung schmelzen, in Aether wie Petroleumäther leicht löslich sind und die Dichte 1,33 bei 20° besitzen. Der Hessert'sche Körper (3) der gleichen Zusammensetzung scheint unrein gewesen zu sein, während die Rayman'sche Verbindung [*Tollylenchlorür* (4)] vielleicht etwas isomeres p-Derivat enthalten hat.

G. Leser (5) beschrieb Derivate des *o-Xylols*. — *o-Xylylensulfid* $C_6H_4$=($-CH_2-S-CH_2-$) erhielt Er durch Kochen einer alkoholischen Lösung von o-Xylylenbromid (6) mit einer gesättigten wässerigen Lösung von Schwefelkalium, und zwar so lange, bis der Geruch nach dem Bromür verschwunden war. Man destillirt das Rohproduct im Wasserdampfstrom, wobei der neue Körper als farbloses, bei Wintertemperatur zu grofsen Krystallen erstarrendes Oel übergeht, welches zur Reinigung in Aether gelöst, über Chlorcalcium getrocknet und endlich nach Verdunsten des Lösungsmittels über Natronkalk im Vacuum

(1) JB. f. 1882, 413. — (2) Dieser JB. S. 552. — (3) JB. f. 1879, 504. — (4) JB. f. 1876, 392; wo (S. 391) statt Rayman der Name Reyman steht. — (5) Ber. 1884, 1824. — (6) Diese Seite.

hinzustellen ist. Es ist nicht unzersetzt destillirbar, riech
nach Mercaptan und verwandelt sich beim Aufbewahren, n
lich beim Stehen über Schwefelsäure, rasch in ein sch
Harz. — Kocht man o-Xylylenbromür nach dem Lösen i
hol mit einem grofsen Ueberschufs an alkoholischem K
Rückflufskühler 1 bis $1^1/_2$ Stunden hindurch, so verwan
sich in *Phtalalkoholdiäthyläther* $C_6H_4(CH_2-OC_2H_5)_2$,
letzterer durch Abdestilliren des Alkohols vom Rohproduc
setzen des Rückstandes mit Wasser, Ueberdestillir
ausgefallenen Oeles mit Wasserdampf und Fractionir
selben gewonnen wird. Er siedet unzersetzt bei 247 b
und zeigt er im Uebrigen ein leichtes farbloses, seh
nehm riechendes Oel. — *Diphenyl-o-xylylendiamin* $C_6H$
$NHC_6H_5)_2$ stellt man auf die Weise dar, dafs man das
lenbromür mit einem grofsen Ueberschufs von Anilin, in
hol gelöst, am aufsteigenden Kühler etwa eine Stunde h
kocht, das tiefblau gefärbte Product in viel Wasser giefs
entstandenen dunkel gefärbten Niederschlag abfiltrirt, z
längere Zeit mit Wasser, sodann mit wässerigem Alkohol
hiernach in conc. Salzsäure löst und die filtrirte Lösu
Natronlauge ausfällt. Zur Reindarstellung wird endli
Alkohol umkrystallisirt, wonach die Verbindung in klein
losen, bei 172° schmelzenden Blättchen erscheint, d
schwach basisch verhalten. — *o-Xylylenjodür* (*o-Xylylen*
$C_6H_4(CH_2J)_2$ bereitete Er durch längeres Kochen eine
holischen Lösung von o-Xylylenbromür mit überschü
Jodkalium oder besser derart, dafs Er *Phtalalkohol* mit r
der wässeriger Jodwasserstoffsäure und etwas rothem Ph
etwa eine Stunde hindurch kochte. Im letzteren Falle ge
die Reindarstellung durch Verdünnen des Einwirkungspr
mit Wasser, Entfernung des Jodes mittelst schwefliger
Ausziehen mit Aether und Verdunsten der ätherischen L
Man erhält sodann gut ausgebildete prismatische Kryst
o-Xylylenjodürs, die gelblich gefärbt sind und bei 109 b
schmelzen.

A. Colson (1) stellte auch (2) einige Derivate des *m-Xylols* dar. Zur Bereitung des letzteren wählte Er nicht die von Radziszewski und Wispek (3) angewendete Methode nach Jacobsen [Reinigung durch die Sulfosäuren (4)], sondern Er oxydirte mit verdünnter Salpetersäure in zwei Operationen, bei welchen in der ersten $^4/_5$, in der zweiten noch die Hälfte des verbliebenen Restes vom angewendeten Rohxylol zerstört wurden. Der zuletzt noch vorhandene Rückstand ist fast reines m-Xylol; dieses gab nach der Einwirkung von Brom in der Siedehitze und Erkalten einen festen Kuchen, von welchem nach Behandlung mit Aether ein darin unlösliches, bei 142 bis 143° schmelzendes Bromid zurückblieb (p-Xylylenbromid), während die Lösung *m-Xylylenbromid* $C_6H_4(CH_2Br)_2$ enthält, das durch wiederholte Krystallisation aus Aether, Petroleumäther oder Chloroform zu reinigen ist. Letzteres Bromid schmilzt bei 77,1°; das von Radziszewski und Wispek (3) so benannte m-Xylylenbromid (Schmelzpunkt 140 bis 142°) scheint daher mehr oder weniger verunreinigtes p-Xylylenbromid (5) gewesen zu sein. Jenes (das m-Xylylenbromid) zeigt im Uebrigen weiſse Krystalle, die in 3 Thln. kochenden Petroleumäthers und in einer geringeren Menge Alkohol löslich sind, mit welchem letzteren sie jedoch (namentlich in der Siedehitze und bei längerem Stehen) sich zersetzen. Kocht man sie mit 30 Thln. Wasser, welches eine zur Zersetzung genügende Menge Kaliumcarbonat enthält, so verwandeln sie sich in *m-Xylenglycol* $C_6H_4(CH_2OH)_2$ (6), welches letztere aus der Rohmasse durch Verdampfen auf dem Wasserbade im Vacuum, Aufnahme der trockenen Masse mit Aether und Verdunsten der ätherischen Lösung erhalten werden kann. Das m-Xylenglycol bildet mikroskopische, bei 45,5 bis 46,2° schmelzende Krystalle, die geruchlos und von bitterem Geschmacke sind; bei 12° löst es sich in etwa 7 Thln. Aether,

(1) Compt. rend. **99**, 40. — (2) Siehe oben S. 534 f. — (3) JB. f. 1882, 411 f. — (4) Ber. 1877, 1013 (in den JB. nicht übergegangen). — (5) JB. f. 1882, 412. — (6) Das p-Derivat (Tollylenglycol) ist JB. f. 1879, 586 beschrieben.

in Wasser ist es viel leichter löslich und giebt es damit
übersättigte Lösungen, aus welchen es nicht mehr krystal
In einem derartigen flüssigen Zustande besitzt es die D
1,16 bis 18°, mit Permanganat liefert es Isophtalsäure. Beha
man dieses Glycol in conc. und warmer Lösung mit C
wasserstoffsäure, so erhält man *m-Xylylenchlorid* (1),
$(CH_2Cl)_2$, welches nach der Reinigung durch Sublimation
mittelst Aether Krystalle vom Schmelzpunkt 34,2° aufweist

G. Errera (2) hat Seine (3) Untersuchungen über
Einwirkung von Chlor auf *Cymol* aus Campher ausführlich
getheilt, aus welcher Mittheilung Folgendes dem frühere
Referat hinzuzufügen resp. daran zu berichtigen ist. De
wähnte *Kohlenwasserstoff* $C_{10}H_{14}$ ist ein fester pulverför
Körper von graugelber Farbe, der bei 90° schmilzt und
halb 360° unzersetzt siedet, sich nicht in Alkohol, hing
leicht in Aether, Benzol und Chloroform löst, mit we
Mitteln er eine rothe, intensiv grün fluorescirende Lösung g
Im Uebrigen stellte Er fest, dafs bei der obigen Reaction
Chlor gegen Cymol nicht nur *Monochlorcymol*, sondern
*Cumylchlorid* $C_6H_4(C_3H_7, CH_2Cl)$ sich bildet (4), sowie
jenes dabei in zwei *isomeren* Modificationen auftrete. Alle
Körper sind in dem von 225 bis 229° siedenden Antheil
Reactionsproductes enthalten; durch Einwirkung von
holischem Kali auf diesen erhielt Er nämlich: 1) *Cumyl-
äther* $C_6H_4=(C_3H_7, CH_2-OC_2H_5)$, eine bei 227° siedende,
nehm nach Obst riechende Flüssigkeit (welcher Körper
einem besonderen Versuch zufolge direct aus reinem Cu
chlorid entstand); 2) einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{12}$ (w
scheinlich $C_6H_4=(CH_3, C_3H_5)$, also *p-Methylallylbenzol*, oder
Errera es nennt, *p-Propylentoluol*), der sich durch Zerf
p-Toluylsäure bei der Oxydation mit Permanganat in alkali
Lösung als ein Paraderivat des Benzols zu erkennen gab,

(1) Ueber das isomere p-Derivat siehe JB. f. 1867, 692 (Dichlor
— (2) Gazz. chim. ital. 14, 278. — (3) JB. f. 1883, 548. — (4)
Cumylchlorid vgl. Paternò und Spica, JB. f. 1879, 369.

Uebrigen eine farblose, bei 192° siedende, aromatisch und stechend riechende Flüssigkeit vorstellte; 3) ein unangegriffenes Monochlorcymol. — Die isomeren *Monochlorcymole* enthalten nach Ihm das Chlor in der Propylgruppe : $C_6H_4(C_3H_6Cl, CH_3)$, wenigstens scheint dasjenige derart constituirt zu sein, welches durch alkoholisches Kali den oben bemerkten Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{12}$ abspaltet, während der hierbei beständige, unter 3) vermerkte Körper eigentliches Monochlorcymol (1) sein dürfte.

Derselbe (2) hat den nach Obigem erhaltenen Kohlenwasserstoff $C_6H_4(CH_3, C_3H_5)$ das *p-Methylallylbenzol* (*p-Propylentoluol* nach Errera) näher studirt. Erhitzt man ihn mit dem doppelten Volum Bromwasserstoffsäure (vom spec. Gewicht 1,59) im Rohr auf 190 bis 200°, so erhält man eine gelbliche dickliche Masse, aus welcher durch Wasserdampf fast nichts abzutreiben ist, welche aber nach der Behandlung hiermit ohne Zersetzung destillirt werden kann und zwar bei 350°. Dieser Körper hat die gleiche Zusammensetzung wie das Methylallylbenzol und ist wahrscheinlich ein *Polymeres* $[C_6H_4(CH_3, C_3H_5)]_2$ (3) desselben; indefs konnte mittelst der Dampfdichtebestimmung über seine Molekulargröfse nichts Bestimmtes entschieden werden, weil er sich bei dem Siedepunkt des Schwefels (bei welcher Temperatur die Bestimmung ausgeführt werden mufste) zersetzt. Zur Aufklärung der Constitution des Propylentoluols stellte Er das *Allylbenzol* (4) auf die Weise dar, dafs Er in siedendes Propylbenzol (5) Chlor leitete und das Product fractionirte, welche letztere Operation nicht völlig ohne Zersetzung resp. unter Entbindung von Chlorwasserstoff vor sich ging. Der resultirende Körper, *Monochlorpropylbenzol* (besser *Benzylpropylchlorid*) $C_6H_5-C_3H_6Cl$, welcher zwischen 205 und 209° siedete, wurde sodann eine Stunde hindurch mit alkoholischem, in der Wärme gesättigtem Kali gekocht, wodurch das *Allylbenzol* $C_6H_5-C_3H_5$ mit dem Siedepunkte 178 bis 180° resultirte (6). Er bezeichnete es mit α-

(1) JB. f. 1873, 432. — (2) Gazz. chim. ital. 14, 504. — (3) Vgl. JB. f. 1883, 548 f. — (4) JB. f. 1873, 359. — (5) JB. f. 1868, 435. — (6) Vgl. dazu Radziszewski, JB. f. 1874, 393.

*Phenylpropylen* (1). Dasselbe entsteht auch lediglich du
hitzen des rohen Benzylpropylchlorids am Rückflufskühler
Kochen mit Natrium geht es in ein dickliches gelbliche
*meres* über, welches gegen 330° ohne Zersetzung destil
in Aether leicht, weniger in Alkohol löslich ist. Von
konnte ebensowenig wie von dem obigen Methylderi
Molekulargröfse festgestellt werden, da es sowohl im Da
Anthrachinon als in dem von Schwefel sich dissociirte.
nach Tiemann (2) das Phenylpropylen die Constitution
$C_6H_5$-CH=CH-$CH_3$ besitzt und das obige *p-Propylento*
ähnliche Weise (also durch Chlor in der Siedehitze) wie
entsteht, so legt Errera letzterer Verbindung die Consti
formel $C_6H_4(CH_3$, CH=CH-$CH_3$) zu.

V. v. Richter und G. Schlüchner (3) untersuch
Einwirkung des *Chromylchlorids* auf *Cymol* (p-Propy
welche bereits von Étard (4) studirt war. Sie erhielten
von Jenem abweichende Resultate, so dafs es Ihnen nicht
die zwei von Demselben beobachteten Cuminaldeh
gewinnen. Mischt man je 15 g Cymol mit 135 ccm S
kohlenstoff und fügt in kleinen Antheilen eine Mischu
34,2 g (20 ccm) Chromylchlorid und 300 ccm Schwefe
stoff der Lösung hinzu, so tritt nach starkem Schütt
Reaction unter Erwärmen und Bildung eines braunen
schlags ein. Ist hierbei die anfangs rothe Flüssigkeit
geworden, so kann eine neue Menge Chromylchloridlösu
zugefügt werden u. s. w. nur mit der Vorsicht (also e
unter Abkühlen), dafs die Reactionstemperatur 50° nich
schreitet (Dauer der Operation etwa 4 bis 5 Stunden).
läfst man das Ganze über Nacht stehen, filtrirt dana
braune Pulver auf Glaswolle ab und befreit es vom an
den Schwefelkohlenstoff mittelst Erwärmen auf dem Was
und Durchsaugen von Luft. Die so erhaltene *Chromy*
*verbindung* ist die eines *p-Tolylpropylaldehyds* $C_6H_4(CH_3$,

(1) Vgl. Tiemann, JB. f. 1878, 767. — (2) JB. f. 1878
(3) Ber. 1884, 1931. — (4) JB. f. 1878, 319.

$CH_2$–CHO); zur Darstellung desselben trägt man die erstere (oder besser die lediglich auf Glaswolle ohne Erwärmen gesammelte, Schwefelkohlenstoff enthaltende Verbindung) in Wasser ein, sammelt das Oel, von welchem auch aus dem Waschwasser mit Aether noch ausgeschüttelt werden kann, destillirt den Schwefelkohlenstoff davon ab, bringt es unter starkem Schütteln und Erwärmen auf dem Wasserbade mit einer concentrirten Lösung von Natriumdisulfit zusammen, filtrirt das Gelöste von ein wenig Oel durch ein nasses Filter ab und läfst das Filtrat erkalten. Die *Disulfitverbindung* krystallisirt danach aus; sie mufs durch Aufnehmen in Wasser, Ausschütteln mit Aether (welcher noch ein wenig von dem soeben erwähnten, nicht näher untersuchten Oel auszieht) und später durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt werden. Dieselbe zeigt im reinen Zustande weifse perlmutterglänzende, fettig anzufühlende Blättchen der Formel $C_{10}H_{12}O . HNaSO_3$, die in disulfithaltigem Wasser sowie Alkohol völlig klar sich lösen und durch Digestion mit Natriumcarbonatlösung sowie Destillation im Dampfstrom den oben bezeichneten *p-Tolylpropylaldehyd* geben. Dieser bildet ein farbloses, stark lichtbrechendes, zwischen 222 und 223° siedendes Oel, welches eigenthümlich pfeffermünzähnlich riecht, bei — 15° nicht erstarrt und sich im Uebrigen durchaus wie ein Aldehyd verhält. Durch Oxydation mit Salpetersäure (1 Thl. in 5 Thln. Wasser) entstand daraus nicht Cuminsäure, sondern p-Toluylsäure, mit Kaliumpermanganat unter den verschiedensten Bedingungen wurde stets Terephtalsäure erhalten. — Mit *Phenylhydrazin* vereinigt sich der neue Aldehyd zu einer öligen Verbindung; mit Aceton bei Gegenwart von Kalilauge condensirt er sich zu einem *Keton*, wahrscheinlich der Formel $C_6H_4(CH_3)$–$CH_2$–$CH_2$–CH=CH–CO–$CH_3$, gleichfalls einem öligen Product.

J. C. Efsner und E. Gossin (1) liefsen, ähnlich wie Friedel, Crafts und Ador (2) auf Durol, auch auf *Iso-*

(1) Bull. soc. chim. [2] **42**, 171. — (2) JB. f. 1879, 372.

*durol* (1) Benzoylchlorid wirken, wodurch Sie *Benzoy*
$C_6H(CH_3)_4$–$COC_6H_5$ erhielten. Das Isodurol bereiteten
Toluol mittelst Methylchlorid, derart, daſs Sie die bei
195° siedenden Antheile des Reactionsproducts zunä
Abscheidung des Durols abkühlten, das davon getrennte
Oel mit Schwefelsäure in der Kälte behandelten und en
entstandene Sulfosäure mit Salzsäure bei 210° zersetzt
die Weise bildete sich ein bei 185 bis 190° siedender
wasserstoff, den Sie als Isodurol verarbeiteten. Es
wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit Benzoylchlori
gemischt und sodann mit etwas Aluminiumchlorid vers
nach sich die Reaction unter Erhitzung und Bräunung
Wenn sodann die Entbindung von Chlorwasserstoff aufge
fügt man Benzol hinzu, wäscht mit Wasser, destillirt, stel
250 bis 360° siedenden Antheile einige Tage beiseite, wo
krystallisiren, trennt die Krystalle von dem sie umgebend
wäscht sie mit Alkohol und krystallisirt sie aus dies
Dieselben (Benzoylisodurol) sind voluminös, schmelzen
bis 63° und destilliren gegen 300°; durch Kali werde
Benzoësäure und Isodurol zerlegt, mit Schwefelsäure
nicht näher beschriebene feste, in Wasser wenig, leicht i
lösliche *Sulfosäure* übergeführt. Behandelt man das
isodurol in alkoholischer Lösung zunächst mit Cyanwa
säure, sodann das entstandene Product mit alkoholisch
so entbindet sich Ammoniak unter Entstehung von *P*
*durylglycolsäure* $[C_6H(CH_3)_4$–, $C_6H_5]$=$C(OH)$–$COOH$
Silbersalz analysirt wurde. Die Säure selbst kann aus
gereinigt werden; sie ist auch in Wasser und Aether lö
Durch Reduction mit rauchender Jodwasserstoffsäure
verwandelt sich das Benzoylisodurol in *Benzylisodurol*
*tetramethylbenzol)* $C_6H_5$–$CH_2$–$C_6H(CH_3)_4$, dessen Eigen
im Uebrigen nicht näher (Siedepunkt gegen 300°) fes
wurden; unterwirft man ersteres in ätherischer Lösung
handlung mit Natrium bei Gegenwart einer gesättigten

(1) β-Tetramethylbenzol, JB. f. 1875, 389.

von Natriumdicarbonat, so erhält man *Phenylisodurylcarbinol*, welches selbst nicht, aber dessen *Benzoësäureäther* $[C_6H(CH_3)_4, C_6H_5]{=}CO{-}C_7H_5O$ durch Erhitzen mit Benzoësäure rein dargestellt wurde. Letzterer, aus dem mit Alkali behandelten Rohproduct durch Ausziehen mit Aether sowie Umkrystallisiren aus Alkohol sowie auch Aether gewonnen, bildet farblose, bei 75° schmelzende Krystalle. — Bei der Oxydation mit Permanganat, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als in der Hitze, geht das Benzoylisodurol in *Benzoylbenzoltetracarbonsäure* $C_6H_5{-}CO{-}C_6H(COOH)_4$ über, eine Verbindung, deren Eigenschaften übrigens nicht näher festgestellt werden konnten.

O. Wallach und W. Brafs (1) haben aus dem im Handel vorkommenden *Wurmsamenöl (Oleum Cynae)* ein Isomeres des Borneols : *Cyneol* $C_{10}H_{18}O$ abgeschieden und aus diesem einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ : *Cynen* bereitet. Das Cyneol ist als solches im Wurmsamenöl enthalten, es kann indefs nur im unreinen Zustande durch fractionirte Destillation daraus gewonnen werden; rein erhält man es durch Einwirkung von Salzsäuregas auf das abgekühlte Oel, wobei zunächst die weiter unten beschriebene Chlorwasserstoffverbindung des Cyneols als ein Brei sehr zerfliefslicher Krystalle entsteht (2). Werden diese sodann mit Wasser und später mit Alkali zusammengebracht, so erhält man völlig reines Cyneol. Die Operation führt man zweckmäfsig innerhalb eines durchlöcherten grofsen Reagensrohres aus, welches in ein anderes als Mantel dienendes gestellt und das zu $^3/_4$ mit rectificirtem Wurmsamenöl angefüllt wird. Nachdem das Ganze nunmehr in eine Kältemischung gestellt ist, leitet man trocknes Salzsäuregas ein, wobei das Oel nach vorübergehender Roth- und Dunkelfärbung zu einer Krystallmasse erstarrt, welche letztere nunmehr ausgehoben und mittelst einer dritten, auf das Siebrohr aufgesetzten, als Stempel dienenden Reagensröhre ausgeprefst werden konnte, so dafs die ablaufende Flüssigkeit in das Mantelrohr lief. Die derart erhaltenen, ziem-

(1) Ann. Chem. 225, 291 bis 318. — (2) Vgl. auch Völckel, JB. f. 1854, 590.

lich trocknen Krystalle sind röthlich gefärbt; sie lasse
durch Uebergiefsen mit Wasser, Destillation des gewo
Oels im Dampfstrom und abermalige Ueberführung des
ren durch Chlorwasserstoffgas in die Krystalle nach ob
zeichneter Weise sowieWiederholung der gesammten Op
reinigen. Danach sind sie rein weifs und geben sie nu
nach der Behandlung mit Wasser, Destillation mit W
dampf, Erwärmen des erhaltenen Oels mit alkoholische
(um es völlig von Salzsäure zu befreien), abermalige D
tion mit Wasserdampf und endlich Fractioniren des g
neten Oels eine zwischen 176 und 177° siedende Flüs
vom spec. Gewicht 0,92297 bei 16°, welches sich als da
*Cyneol* erwies. Es besitzt die der Formel $C_{10}H_{18}O$ entspre
Gasdichte, riecht nicht unangenehm campherähnlich u
optisch inactiv (dafs das rohe Oleum Cynae nach Krau
Wahlforfs (1) optisch activ ist, rührt von der Geg
hochsiedender Stoffe her). Mit concentrirter Salpet
(1,15 spec. Gewicht) liefert es neben niederen Fettsäur
sentlich Oxalsäure, durch Chromsäure wird es völlig ver
Die oben schon erwähnte *Chlorwasserstoffverbindung* ($C_{10}$
.HCl läfst sich im reinen Zustande nur aus reinem Cyn
winnen und zwar durch Einleiten von Salzsäure in das le
welches mit dem gleichen Volum Petroleumäther versetz
unter gutem Kühlen. Die entstandenen weifsen Krystalle
zur Analyse rasch durch einen Strom trockner Luft getr
zwischen Filtrirpapier geprefst und in einem Stöpselgla
gewogen werden. Durch Erhitzen für sich verlieren sie
falls, wie beim Behandeln mit Wasser (nach Obigem) di
säure, daneben aber auch Wasser, unter Verwandlung
weiter unten beschriebene *Cynen* $C_{10}H_{16}$ : $(C_{10}H_{18}O)_2$ . H
$2\,C_{10}H_{16} + 2\,H_2O + HCl$. Diese Zerlegung geschieht
auf die Art, dafs man in das kochende Oel (wozu recti
Oleum Cynae dienen kann) Salzsäuregas einleitet. D
Chlorwasserstoffverbindung entsprechende *Bromwasserst*

(1) JB. f. 1863, 551.

*bindung* wurde gleichfalls dargestellt, aber, weil unbeständig, nicht näher untersucht. Gegen Jodwasserstoffgas verhält sich das Cyneol wesentlich anders als gegen Chlor- oder Bromwasserstoff; man erhält durch längeres Einleiten von ersterem in dasselbe einen braun gefärbten Krystallbrei von wesentlich *Jodwasserstoff-Cynen* $C_{10}H_{18}J_2$, welches aus der Rohmasse derart zu gewinnen ist, das man sie auf einen mit Glaswolle lose verschlossenen Trichter bringt, das anhaftende Oel völlig mit der Saugpumpe entfernt, eventuell durch Zerdrücken der Krystalle, mit absolutem Alkohol unter fortgesetztem Durchsaugen abwäscht und die so entstandene weiſse Masse nach dem Abpressen zwischen Filtrirpapier aus Petroleumäther umkrystallisirt. Auf die Weise entstehen groſse durchsichtige rhombische Krystalle der neuen Verbindung, die nach v. Lasaulx tafelförmig ausgebildet sind und die Flächen $\infty \breve{P} \infty$, $\infty \bar{P}$ und $\bar{P}$ aufweisen. Polkanten der Pyramide 125°17′ und 105°27′, woraus das Axenverhältniſs a : b : c′ = 0,7588 : 1 : 0,7074 sich ergiebt. Die Ebene der optischen Axen steht normal zu dem tafelförmig ausgebildeten Makropinakoïd $\infty \bar{P} \infty$ und parallel zu der kürzeren Diagonale. Der Körper ist in Wasser nicht, schwer in kaltem, leichter in heiſsem Alkohol, sowie leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aether, Benzol und Petroleumäther löslich. Er schmilzt bei 78,5°, zersetzt sich aber schon oberhalb 84° unter Jodabscheidung; mit alkoholischem Kali zersetzt er sich zu Cynen: $C_{10}H_{18}J_2 = C_{10}H_{16} + 2 HJ$. — Läſst man zu Cyneol, welches mit Petroleumäther vermischt und mit Eis gekühlt wurde, tropfenweise Brom hinzufließsen, so bildet sich ein ziegelrother Niederschlag und scheiden sich später aus dem Filtrat schöne rothe nadelförmige oder prismatische Krystalle ab der Formel $C_{10}H_{18}O . Br_2$, wonach also ein *Bromadditionsproduct* des *Cyneols* vorläge. Dieses ist ziemlich unbeständig, so daſs es schon durch Destillation mit Wasserdampf wieder in Cyneol zerfällt, namentlich aber an Silbernitrat und Alkalien alles Brom abgiebt. Läſst man die Verbindung an einem kühlen Ort in zugeschmolzenen Röhren längere Zeit stehen, so zerflieſsen die Krystalle zu einer anfangs gelblichrothen, später

farblosen dicklichen Flüssigkeit, unter gleichzeitiger A
rung weifser Krystallmassen. Reinigt man diese mittel
lösen in Chloroform und Fällung der Lösung durch A
so erhält man weifse Blättchen, welche noch zur völlig
nigung aus einem Gemenge von Chloroform nnd Petroleu
fractionirt umkrystallisirt werden müssen. Sodann sc
sie bei 125,5°; sie bestehen aus *Tetrabromcynen* $C_{10}$
wonach also offenbar das Wasser zunächst unter Bildu
Cynen $C_{10}H_{16}$ sich abspaltet: $C_{10}H_{18}O . Br_2 = H_2O + C_{10}H_1$
welches letztere durch das austretende Brom zum Theil
Tetrabromid übergeführt wird. Die Ausbeute an letzter
sich dementsprechend erheblich steigern, wenn Sie zu d
flossenen *Cyneolbromid* resp. zur Mutterlauge der Kryst
Tetrabromcynen Brom hinzufügten. — Jod in Petrole
verwandelt das in letzterem gleichfalls gelöste Cyneol,
dem Brom, in *Cyneoljodür*, indefs von der Formel ($C_1$
$. J_2$, welcher Körper beständiger als das obige Bromid
Versuche, im Cyneol die Anwesenheit einer Hydroxy
nachzuweisen, mifslangen, da weder Natrium, noch N
äthylat oder Jodäthyl eine bemerkenswerthe Einwirkung
Auch Phosphorpentachlorid wirkte nicht in einfacher We
mittelst *Benzoylchlorid* erhielten Sie neben Benzoësäure
$C_{10}H_{18}O + C_6H_5COCl = C_6H_5COOH + HCl + C_{10}H_{16}$
teres ist im Uebrigen zweckmäfsig aus dem oben beschr
Jodwasserstoff-Cynen $C_{10}H_{18}J_2$ (3 Thln.) durch schwac
wärmen mit Anilin (4 Thln.) zu bereiten, wobei nach
Einwirkung ein Krystallbrei von jodwasserstoffs. Anil
bildet, von welchem der Kohlenwasserstoff durch Wass
abzutreiben ist. Dieser wird sodann von etwa beigem
freien Anilin durch Schütteln mit Salzsäure befreit. Da
gewonnene, rectificirte, reine *Cynen* siedet zwischen 1
182° und besitzt das spec. Gewicht 0,85384 bei 16°;
einen sehr angenehmen citronenartigen Geruch und ist e
dem durch die leichte Bildung des oben beschriebenen
bromcynens ausgezeichnet, welches man mittelst Bron
guter Abkühlung in alkoholischer Lösung sehr bald

resp. in flachen Gefäfsen zum Krystallisiren bringen kann. Durch concentrirte Schwefelsäure verwandelt sich das Cynen sowie auch durch Schwefelphosphor beim Erwärmen in *Cymol* (1).

L. Pesci (2) berichtete Weiteres (3) über *Phellandren*. Ein Additionsproduct mit *salpetriger Säure* : $C_{10}H_{16}N_2O_3$ oder wahrscheinlicher $C_{20}H_{32}N_4O_6$, analog dem von Bunge (4) dargestellten Körper, erhielt Er auf folgende Weise : 200 g Phellandren werden in ein Stöpselglas mit 290 g Schwefelsäure gegeben, welche letztere durch ein doppeltes Volum Wasser verdünnt wurde. In dieses Gemisch trägt man allmählich eine concentrirte Lösung von 270 g Kaliumnitrit ein. Wenn sodann nach einiger Zeit sich eine teigige gelbe Substanz gebildet hat, fügt man 1 Liter käuflichen Benzols hinzu, sowie den Rest des Kaliumnitrits zur Vollendung der Reaction. Man sammelt hiernach den Niederschlag, wäscht ihn mit Benzol, prefst ab, durchweicht ihn und wäscht ihn wieder bis zum Weifswerden mit Alkohol, löst ihn in Chloroform, fällt daraus mit Alkohol und krystallisirt ihn endlich vorsichtig aus warmem Aether um. Danach zeigt der Körper lange weifse seidenartige biegsame Nadeln, die bei 87° unter Zersetzung schmelzen, fast nicht in Alkohol und Ligroïn, ziemlich in warmem Aether sowie warmem Schwefelkohlenstoff und sehr leicht in Chloroform löslich sind. In Berührung mit Alkohol und Ligroïn, auch in ätherischer oder Lösung in Chloroform, zersetzt er sich allmählich. Uebergiefst man ihn mit verdünntem Ammoniak (2 Thln. von 0,9314 spec. Gewicht), so verflüssigt sich allmählich die Masse unter Bildung von zwei Schichten, einer oberen wässerigen und einer unteren öligen; aus der letzteren läfst sich dann das Hauptproduct der Zersetzung : *Mononitrophellandren* $C_{10}H_{15}NO_2$ auf die Weise rein gewinnen, dafs man sie in Aether aufnimmt, diesen verdunstet, das hinterbleibende Oel mit Wasserdampf destillirt, das Destillat wiederum mit Aether ausschüttelt, die

(1) Vgl. diefsbezüglich auch Faust und Homeyer, JB. f. 1874, 395. — (2) Riv. chim. med. farm. 2, 357. — (3) JB. f. 1883, 1424. — (4) JB. f. 1869, 500.

Lösung trocknet, eindampft und den ätherischen Rücksta
Vacuum destillirt. Dieses Nitroderivat zeigt sich dana
reine, gegen 150° (im Vacuum) mit partieller Zersetzung
lirende gelbe Flüssigkeit von grofser Brechbarkeit und scl
als Wasser. — Als zweites Product der Einwirkung vo
moniak auf das Salpetrigsäure-Additionsproduct bildet sic
*Säure* $C_{10}H_{17}N_3O_4$, welche in der ammoniakalisch-wäss
Flüssigkeit verbleibt. Um sie hieraus zu gewinnen, wird l
mit Salzsäure übersättigt und die Masse gut abgekühlt
durch nach einiger Zeit ein anfänglich abgeschiedenes O
in ein krystallinisches Aggregat verwandelt. Dieses ist
pressen, mit Schwefelkohlenstoff zu waschen, in Aether zu
und aus dieser Lösung mit 75procentigem Alkohol der
fällen, dafs man ihn bis zur Trübung derselben hinzufüg
danach das Ganze in einem schlecht verschlossenen Gefä
seite stellt. Die sodann sich abscheidenden rechtwink
Tafeln krystallisirt man aus kochendem Ligroïn um,
sich die Säure in feinen weifsen glänzenden Nadeln a
Dieselben schmelzen bei 75 bis 76° und zersetzen sich be
sie sind in Wasser fast nicht, in warmem Aether, A
Schwefelkohlenstoff und Ligroïn ziemlich, sehr leicht lös
Chloroform. Das *Kupfersalz* $(C_{10}H_{16}N_3O_4)_2Cu$ (mittelst K
acetat aus 75procentiger alkoholischer Lösung bereitet) is
melblau und besteht aus mikroskopischen, in den gewöhn
Mitteln unlöslichen Täfelchen, die bei 108° unter Zers
schmelzen. Das in analoger Art mittelst Bleiacetat darg
*Bleisalz* $(C_{10}H_{16}N_3O_4)_2Pb$ zeigt ein weifses, sehr wenig
kohol, nicht in Wasser lösliches Krystallpulver. — Durc
cirenden Wasserstoff geht das Mononitrophellandren in
*amidophellandren* $C_{10}H_{15}NH_2$ über. Man operirt derart
man zu 20 g des Nitroproducts, welches man in 60 g m
gleichen Volum Alkohol verdünntem Eisessig aufgelöst, a
lich 30 g Zinkstaub hinzufügt. Nachdem die anfangs
Reaction vorüber ist, wird auf dem Wasserbade bis 70° er
später das Rohproduct nach dem Verdünnen und Hinz
von Natronlauge mit Aether ausgeschüttelt, die ätherisc

sung mit Salzsäure versetzt, nunmehr zur wässerigen Flüssigkeit von Neuem Natronlauge hinzugefügt und wiederum mit Aether geschüttelt. Letzterer hinterläfst ein hellgelb gefärbtes Oel, welches mit Salzsäure zu neutralisiren, sodann durch Schütteln mit Aether von einem gelben Farbstoff zu befreien und mit Soda alkalisch zu machen, wonach die Masse endlich im Wasserstoffstrom zu destilliren ist. Aus der übergehenden wässerigen Masse kann man dann durch erneute Ausschüttelung mit Aether, Trocknen über Kaliumcarbonat und Destilliren die Base als ölige, wenig gefärbte Flüssigkeit gewinnen, welche im Uebrigen einen durchdringenden, an Coniin erinnernden Geruch, sowie einen scharfen bitteren Geschmack besitzt und in Wasser ziemlich löslich ist. An der Luft zieht sie leicht Kohlensäure an. Das *Platinsalz* $C_{20}H_{34}N_2 . 2HCl . PtCl_4$ erscheint in hexagonalen gelben mikroskopischen Blättchen, die in warmem Alkohol ziemlich löslich sind.

Br. Radziszewski und J. Schramm (1) bewirkten die Synthese eines *Terpens* aus *Oxyisoamylamin*, welches letztere aus Gährungsamylen, und zwar dem zwischen 35 und 37° siedenden Antheil desselben, allgemein nach der Methode von Wurtz (2) dargestellt war. Indefs verfuhren Sie so, dafs Sie das Amylenchlorhydrin (salzs. Amylenoxyd) mit Ammoniak im Rohr auf 110 bis 120° erhitzten und dieses Product mit Kalihydrat behandelten. Die auf die Weise erhaltene ölige Masse wurde in Aether gelöst, mit Kaliumcarbonat entwässert, danach vom Aether befreit und konnten aus dem nunmehr verbleibenden dicklichen Rückstand durch wiederholte Destillation zwei Basen isolirt werden : das obige Oxyisoamylamin und *Dioxyisoamylamin* $(C_5H_{11}O)_2NH$. Letztere (stark alkalische) Base ist dickflüssig wie Glycerin, besitzt bei 14° ein spec. Gewicht von 0,9500 und siedet zwischen 249 und 251°; bei — 20° erstarrt sie nicht. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist sie löslich, ihr Platin- sowie Golddoppelsalz liefsen sich nur im amorphen Zustande gewinnen. Das *Oxyisoamylamin* $C_5H_{11}O{-}NH_2$ be-

(1) Ber. 1884, 838. — (2) Oxyamylamin, JB. f. 1869, 661.

schrieben Sie als ölartige Flüssigkeit von stark alk
Reaction und einem an frisch geschnittenes Kraut erin
Geruch, welche bei 14° die Dichte 0,9265 besitzt und z
157 und 159° siedet. In den üblichen Mitteln löst s
leicht; das Platinsalz (orangerothe Krystalle) wurde ber
Wurtz (1) beschrieben. Läfst man diese Base in sehr
Antheilen tropfenweise auf Phosphorsäureanhydrid fliefse
guter Abkühlung, so erhält man wesentlich das *Terpen*
welches übrigens nur unrein (Siedepunkt zwischen 155 u
gewonnen wurde. Dasselbe riecht stark nach Terpenti
verharzt allmählich an der Luft. Seine Bildungsgleichu
zu schreiben : $6 C_5H_{11}NO + 2 P_2O_5 = 3 C_{10}H_{16} + 2 (NH_4$
$+ 2 (NH_4)H_2PO_4$.

W. A. Tilden (2) hat das Verhalten von *Terpene*
Hitze, welches früher schon von Gay-Lussac und Lar
(1841) sowie von Hlasiwetz (3), allein ohne besonde
folg studirt war, untersucht. In Anwendung kamen : a
nisches *Terpentinöl*, das *Terpen* des Citronenöls *(Citren)*,
(aus krystallinischem Terpin (4) mittelst verdünnter S
säure) (5), *Colophen* (6) und *Camphen* (7), welches letz
Terpentinölmonochlorhydrat durch Erhitzen bereitet w
Versuchsanordnungen waren derart, dafs das Terpen i
kupfernen Flasche zum Kochen kam und die Dämpfe du
eiserne Röhre von 1,2 m geleitet wurden, welche zu dre
auf dunkele Rothgluth erhitzt wurde. Die Producte p
sodann zunächst eine leere, nicht gekühlte Flasche, soda
solche durch Wasser gekühlte, ferner eine mit Eis g
Spirale, welche in eine gleichfalls mit Eis umgebene
führte, und endlich ein Gefäfs mit ammoniakalischem
chlorid, aus welchem die auftretenden Gase ausströmten,
diese zur Entzündung kamen. Aus 4 Litern Terpen er

(1) JB. f. 1869, 661. — (2) Chem. Soc. J. 45, 410. — (3) 186
JB. nicht übergegangen *(F.)*. — (4) JB. f. 1867, 724. — (5) JB.
569 über Terpilen; siehe auch Bouchardat, JB. f. 1875, 389;
375. — (6) JB. f. 1879, 570. — (7) JB. f. 1875, 392.

auf die Art etwa 600 ccm Flüssigkeit, welche wesentlich enthielten: ein *Pentin* $C_5H_8$, welches sich mit dem *Isopren* von Williams (1) als identisch erwies, *Cymol*, ein optisch actives *Terpen* und ein polymeres *Colophen* (2). Daneben entstand noch etwas Toluol und m-Xylol. Das Isopren verwandelt sich, was schon Bouchardat (3) beobachtete, durch Erhitzen leicht in das polymere Terpilen; es scheint die *Constitutions*formel $CH_3-CH=C=CH-CH_3$ zu besitzen, wonach es also *Dimethylallen* wäre (4).

W. H. Greene (5) beobachtete die Bildung von *Dibenzyl* (6), als Er nach der Synthese von Friedel und Crafts (7) Aluminiumchlorid in ein Gemenge von *Benzol* und *Aethylenchlorür* eintrug. Die Reaction beginnt bei gewöhnlicher Temperatur und wird in der Wärme sehr energisch unter reichlicher Entbindung von Chlorwasserstoff. Nach der Einwirkung muſs das durch Wasser vom Aluminiumsalz abgeschiedene Product einige Zeit mit alkoholischem Kali erwärmt werden, damit das überschüssige Aethylenchlorür sich zersetze; das Dibenzyl läſst sich dann in üblicher Weise durch Destillation erhalten. Letzteres schmolz bei 52,5 bis 53° (8) und siedete den geläufigen Angaben (284°) entgegen bei 279° unter 767 mm Druck.

Aehnlich wie Büchner (9) hat auch K. E. Schulze (10) das Vorkommen von *Diphenyl* (11) im *Steinkohlentheeröl* erwiesen. Letzterer operirte mit einem zwischen 200 und 300° destillirenden Rohproduct, aus welchem zunächst mit Alkali und Schwefelsäure Phenole und Amine abgeschieden wurden. Durch fractionirte Destillation erhielt Er sodann einen zwischen 245 und 255° siedenden Antheil, in welchem wesentlich *Methyl-* (12) und *Dimethylnaphtalin* enthalten waren. Um diese daraus zu entfernen, behandelte Er die Fraction mit Schwefel-

(1) JB. f. 1860, 495. — (2) JB. f. 1873, 371. — (3) JB. f. 1875, 389. — (4) Vgl. JB. f. 1882, 405. — (5) Chem. News 50, 61. — (6) JB. f. 1867, 673. — (7) JB. f. 1877, 320. — (8) Vgl. JB. f. 1869, 669. — (9) JB. f. 1875, 396. — (10) Ber. 1884, 1203. — (11) JB. f. 1875, 396 f. — (12) Dieser JB.: S. 556.

säure von 75 Vol.-Proc. bei einer Temperatur von 40 bi wodurch das Diphenyl zurückblieb, die Naphtalinderivate als Sulfosäuren in Lösung gingen; jenes wurde in üb Weise durch Abkühlen, Absaugen, Pressen und Umkry siren aus Alkohol rein erhalten.

Die Abhandlung von W. Hemilian (1) über *Diphe xylylmethan* und Abkömmlinge wie Oxydationsproducte ist einer Mittheilung von Petrieff im Auszuge im Jahre in einem französischen Journal (2) erschienen.

R. Anschütz und J. Klein (3) besprachen die *phenyläthane* verschiedener Herkunft, wobei Sie im Geg zu Ihren früheren (4) Ausführungen, und zwar wesentli Grund von Krystallmessungen, die durch Hintze ausg wurden, zur Ueberzeugung kamen, dafs nicht nur al dahin bekannten Tetraphenyläthane verschiedener Herkunf tisch, sondern von „symmetrischer“ Structur seien.

Die Abhandlung von Guareschi (5) über *Naphtali vate* resp. *Bromnaphtaline* und Abkömmlinge ist auch in deutschen Journal (6) reproducirt.

A. Baeyer und W. H. Perkin jun. (7) beschrieben vate eines noch bis jetzt nicht dargestellten Kohlenwasse des *Hydrindonaphtens*. Sie erhielten das Dicarbonsäu vat : *Hydrindonaphtendicarbonsäure* $C_6H_4=(-CH_2-, -CH_2$ $(COOH)_2$ aus *o-Xylylenbromür*, welches letztere mit dem B von Radziszewski und Wispek (8) isomer erscheint Darstellung Ihres Bromürs erhitzten Sie o-Xylol mit der gen Menge Brom auf 150 bis 155°, wuschen die rohe, starre Masse mit etwas Chloroform und krystallisirten aus um, wonach sie schöne centimetergrofse Krystalle vom Sc punkt 93° zeigte. Dieselben gaben durch Kochen mit lösung am Rückflufskühler den von Hessert (9) beschrie

(1) JB. f. 1883, 562 ff. — (2) Bull. soc. chim. [2] 41, 316 (C — (3) Ber. 1884, 1039. — (4) JB. f. 1883, 568. — (5) JB. f. 1883, (6) Ann. Chem. 222, 262 bis 300. — (7) Ber. 1884, 122. — (8) 1882, 411 ff. — (9) JB. f. 1879, 504.

*Phtalalkohol*, wodurch die „Stellung" der eingetretenen Bromatome als an zwei verschiedenen Methylgruppen erwiesen ist. Läfst man auf das o-Xylylenbromür nach der von Perkin (1) gegebenen Vorschrift *Natriummalonsäureäther* einwirken, so erhält man die oben erwähnte *Hydrindonaphtendicarbonsäure*, deren Darstellung im Uebrigen zweckmäfsig nach folgender Methode vor sich geht. Eine 2 Atomen entsprechende Menge Natrium wird in dem achtfachen Gewicht Alkohol gelöst, die entstehende halbfeste Masse mit dem dreifachen Gewicht Aether in einem Kolben gleichmäfsig vertheilt und danach in rascher Folge zunächst mit einer Lösung von einem 1 Mol. entsprechendem Gewichtstheil Bromid in 5 Thln. Aether, sowie von (1 Mol.) Malonsäureäther in der gleichen Menge Aether versetzt. Aus einer anfänglich kleisterähnlichen Masse erhält man bald einen feinkörnigen Niederschlag, der neben Bromnatrium noch eine alkalisch reagirende organische Substanz enthält und mit welchem man die obenstehende Lösung noch etwa drei Stunden hindurch hinstellt. Diese wird danach abgegossen, vom Aether befreit und wird der verbleibende Rückstand sodann mit alkoholischem Kali circa 10 Minuten hindurch gekocht, bis keine Trübung mehr auf Wasserzusatz stattfindet. Aus der verbleibenden Lösung kann dann nach Verjagen des Alkohols, Versetzen des Rückstandes mit vielem Wasser, Abfiltriren des Gelösten, Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und Ausziehen mit Aether die neue Säure erhalten werden (Ausbeute 75 Proc.). Man reinigt sie mittelst Umkrystallisiren aus heifsem Wasser, worin sie ziemlich leicht löslich ist und zeigt dieselbe danach rhombische, bei 199° schmelzende, in höherer Temperatur zu Kohlensäure und der gleich zu beschreibenden Monocarbonsäure zerfallende Blättchen. Aus der Lösung ihres Ammonsalzes fällt Silbernitrat einen weifsen Niederschlag des *Silbersalzes* $C_{11}H_8Ag_2O_4$. — *Hydrindonaphtenmonocarbonsäure* $C_6H_4$=(-$CH_2$-, -$CH_2$-)=CH-COOH, die nach Obigem durch Erhitzen der beschriebenen Dicarbonsäure entsteht, wird am besten durch Destillation

(1) JB. f. 1883, 1015 ff.

aus einer kleinen Retorte über freiem Feuer bereitet u
dem (erstarrten) Destillat durch einmaliges Umkrystallisir
heifsem Wasser rein gewonnen, in büschelförmig vere
Nadeln. Diese Säure schmilzt bei 130°, destillirt unz
und löst sich in 120 Thln. kochendem, sehr schwer in
Wasser.

Dieselben (1) haben auch in analoger Weise *Nap*
*derivate* mittelst Einwirkung des *Acetylentetracarbonsäureät*
auf *o-Xylylenbromür* (s. oben) bereitet. Der Aether wird
Ende zunächst Versuchs halber auf die Weise in das N
derivat: *Dinatriumacetylentetracarbonsäureäther* verwande
man seine alkoholische Lösung mit einer 2 Mol. entsprec
Menge Natriumäthylat versetzt und Aether zugiefst,
den neuen Körper abscheidet. Zur Reaction mit dem
wird dieses (1 Mol.) zunächst derart in Alkohol gelös
man es in Aether aufnimmt, 5 Thle. Alkohol hinzugie
den Aether wieder abdestillirt, wodurch es, trotz seiner S
löslichkeit in ersterem Lösungsmittel, im überschmolzen
stande damit vermischt bleibt. Nunmehr fügt man zu
Flüssigkeit Acetylentetracarbonsäureäther (1 Mol.) in 5
sowie Natrium (1 Mol. = $Na_2$) in 15 Thln. Alkohol gelös
und erhitzt das Ganze im Rohr während 6 Stunden au
Der Rohrinhalt (unreiner *Tetrahydronaphtalintetracarbo*
*Aethyläther* $C_6H_4[-CH_2C{=}(CO_2C_2H_5)_2, -CH_2-C{=}(CO_2C$
wird sodann mit einer alkoholischen Lösung von Kali (
versetzt, 12 Stunden hingestellt und endlich so lange g
bis eine Probe sich klar in Wasser löst. Man verdunstet
den Alkohol auf dem Wasserbade, löst die zurückbl
Masse in möglichst wenig Wasser, säuert an, zieht die F
keit nach dem Abfiltriren von etwas Harz 8 bis 10 mal
koholischem Aether aus, vertreibt diesen, erhitzt den rü
digen Syrup allmählich auf 185° (wobei Wasserdampf und K
säure entweichen) und wäscht die nach dem Erkalten gew

(1) Ber. 1884, 448. — (2) JB. f. 1880, 786.

krystallinische Masse mit Aether. Auf die Art liefs sich das *Anhydrid* einer *Tetrahydronaphtalindicarbonsäure* : $C_6H_4=[-CH_2-CH(COOH)-CH(COOH)-CH_2-]$ der empirischen Formel $C_{12}H_{10}O_3$ $= C_6H_4=(-CH_2-CH-CO-, -CH_2-CH-CO-)=O$ erhalten (Ausbeute 70 Proc.). Dasselbe zeigt ein weifses krystallinisches, bei 184° schmelzendes Pulver, das bei höherem Erhitzen in Nadeln sublimirt, in Aether schwer, in Alkohol wie Chloroform leichter löslich ist und aus ersterem Lösungsmittel in grofsen vierseitigen Prismen krystallisirt. In kaltem Wasser ist dieses Anhydrid nicht, in heifsem nur unter Hydratation zu der Säure der obigen Formel löslich, welche sich übrigens leichter durch Lösen des Anhydrids in heifser Natronlauge und Ausfällen aus dieser durch eine Mineralsäure erhalten läfst. Die Tetrahydronaphtalindicarbonsäure erscheint danach in weifsen rautenförmigen Täfelchen, die wenig in kaltem, leichter in heifsem Wasser, leicht in warmem Aether sowie sehr leicht in Chloroform, Alkohol und Aceton löslich sind; sie schmilzt bei 199°. Das *Silbersalz* $C_{12}H_{10}Ag_2O_4$ ist ein körnig krystallinischer weifser, am Lichte schwarz werdender Niederschlag, welcher beim Erhitzen ohne Verkohlung ein Gemenge von Tetrahydronaphtalindicarbonsäureanhydrid und *Naphtalin* giebt. Letzteres entsteht übrigens in reichlicherer Menge beim Durchleiten der Dämpfe des Anhydrides durch ein rothglühendes Rohr. — Die gleiche Tetrahydronaphtalindicarbonsäure resp. das erste Reactionsproduct ihrer Darstellung : Tetrahydronaphtalintetracarbonsäure-Aethyläther entsteht auch auf die Art, dafs man mit Umgehung der vorläufigen Darstellung von Acetylentetracarbonsäureäther folgendermafsen verfährt. o-Xylylenbromür (1 Mol.) wird mit Natriumchlormalonsäureäther (2 Mol.) (1) in alkoholischer Lösung eine Stunde lang bei Wasserbadtemperatur erhitzt, wodurch sich zunächst *o-Xylylendichlordimalonsäure-Aethyläther* $C_6H_4=[(-CH_2-ClC=(COOC_2H_5)_2]_2$ bildet, ein dickes, allmählich zu grofsen farblosen Krystallen erstarrendes Oel. Dieses behandelt man sodann in

(1) JB. f. 1883, 1019.

Eisessiglösung mit Zinkstaub, wonach *o-Xylylendimalonsäure-Aethyläther* $C_6H_4$=[(–$CH_2$–CH($CO_2C_2H_5)_2$] entsteht, dessen *Natriumverbindung* (aus alkoholischer Lösung mit Natriumalkoholat und Aether als schwerer weifser Niederschlag zu erhalten) beim Behandeln mit einer ätherischen Jodlösung direct Tetrahydronaphtalintetracarbonsäureäther liefert. Nach Obigem giebt sodann dieser beim Verseifen die Tetrahydronaphtalindicarbonsäure.

K. E. Schulze (1) fand, dafs das von Reingruber (2) dargestellte, sogenannte β-Methylnaphtalin ein unreines Product sei, und zwar ein Gemisch aus α-Methylnaphtalin (3) und dem wirklichen *β-Methylnaphtalin*, welches letztere Er (Schulze) in folgender Weise aus hochsiedendem *Steinkohlentheeröl* (200 bis 300°) darstellen lehrte. Dieses enthält etwa 6 Proc. davon; es wird zunächst durch Natronlauge sowie Schwefelsäure von Phenolen und Aminen befreit und sodann fractionirt destillirt, wodurch Er ein blau fluorescirendes Oel vom spec. Gewicht 1,006 bei 15° und dem Siedepunkt zwischen 139 und 142° erhielt. Dieses ist rohes Methylnaphtalin, welches durch Abkühlen auf 0°, Absaugen der abgeschiedenen Krystalle auf einem abgekühlten Trichter, Abpressen und endlich mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol zu reinigen ist. Es zeigt sodann weifse naphtalinähnliche, fettglänzende Blättchen, von gewürzhaftem, scharfem Geruch, brennendem Geschmack, dem Schmelzpunkt 32,5° und Siedepunkt 241 bis 242°. Die *Pikrinsäureverbindung* bildet tiefgelbe, bei 115° schmelzende Nadeln. *α-Mononitro-β-methylnaphtalin* $C_{11}H_9NO_2$ läfst sich durch Schütteln des Kohlenwasserstoffs mit Salpetersäure von 1,36 spec. Gewicht bereiten, da er sich leicht nitrirt; später mufs allerdings der (sich freiwillig erwärmenden) Reactionsmasse in kleinen Antheilen noch ein der verwendeten Salpetersäure gleiches Volum concentrirte Schwefelsäure hinzugefügt und endlich bis zum Sieden erhitzt werden. Zur Reinigung des Rohproducts wird mehrfach aus Alkohol um-

(1) Ber. 1884, 842, 1527. — (2) JB. f. 1881, 365. — (3) Fittig, JB. f. 1869, 490; Fittig und Remsen, JB. f. 1870, 568.

krystallisirt, welcher ein Dinitroderivat : *α-Dinitro-β-methylnaphtalin* (fast farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 206°) zurück läfst, wonach es in breiten dünnen schwachgelben Nadeln, die sich am Lichte oberflächlich grau färben, erscheint mit dem Schmelzpunkt 81°. Dieses Nitromethylnaphtalin destillirt unter 40 mm unzersetzt, unter Atmosphärendruck indefs mit Wasserverlust und Verharzung. — *Monobrom-β-methylnaphtalin* $C_{10}H_6Br-CH_3$, welches wie das unten beschriebene α-Derivat zu bereiten, ist eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 296°, deren *Pikrinsäureverbindung* $C_{10}H_6Br-CH_3 . C_6H_2(NO_2)_3OH$, canariengelbe, bei 113° schmelzende Nadeln vorstellt. — Aus dem nach Obigem vom β-Methylnaphtalin abgesaugten Oel konnte Er auch das *α-Methylnaphtalin* (1) auf die Art gewinnen, dafs Er es bis auf —15° abkühlte, rasch bei der gleichen Temperatur von den festen Massen abfiltrirte, destillirte und endlich mit Natrium auf 240° erhitzte. Der Körper siedete sodann zwischen 240 und 243°, welchen Siedepunkt auch der nach Fittig und Remsen (1) bereitete (zum Unterschied von Deren früheren Angaben) zeigte. Seine *Pikrinsäureverbindung* (Nadeln) besitzt fast den gleichen Schmelzpunkt (116°) wie die des β-Derivats (siehe oben). Zur Gewinnung Seines Monobromderivats : *Monobrom-α-methylnaphtalin* (im Original *Esobrom-α-methylnaphtalin* benannt) $C_{10}H_6Br-CH_3$ wurden molekulare Mengen des Kohlenwasserstoffs und Brom, beide in gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff gelöst, gemischt und danach so lange dem directen Sonnenlicht ausgesetzt (etwa 3 Stunden hindurch), bis die Masse hell geworden. Aus dieser entfernt man Bromwasserstoff und Schwefelkohlenstoff mittelst Hindurchsaugen eines kräftigen Luftstroms und allmählicher Erwärmung bis auf 100°, destillirt sodann im luftverdünnten Raum und versetzt das erhaltene Oel mit einer Auflösung von Pikrinsäure in heifsem Alkohol. Die so erhaltene *Pikrinsäureverbindung* $C_{10}H_6Br-CH_3 . C_6H_2(NO_2)_3OH$ (tiefgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 105°) wurde mit Ammoniak zersetzt und endlich das abgeschiedene Brommethylnaphtalin im Vacuum destillirt.

(1) Fittig, JB. f. 1869, 490; Fittig und Remsen, JB. f. 1870, 568.

Hiernach stellt die Verbindung eine farblose Flüssigkeit von schwachem, an Bromtoluol erinnernden Geruch vor, die unter gewöhnlichem Luftdruck bei 298° (corr.), indefs mit Abspaltung von etwas Bromwasserstoff, siedet. Zum Schlufs bereitete Er von β-Methylnaphtalin noch folgende Verbindungen : *β-Naphtylchlorid* $C_{10}H_7-CH_2Cl$, welches man durch Einleiten von Chlor in ersteres, das auf dem Oelbade in einem auf 240 bis 250° erhitzten Kolben sich befindet, erhält. Die entstehende dicköllige Masse ist nach Entfernung des überschüssigen Chlors durch einen Luftstrom mittelst Destillation zu reinigen, sowie das vom Vorlauf befreite Destillat, welches beim Abkühlen zu weifsen Blättchen erstarrt, die abgesaugt und abgeprefst werden, aus Alkohol umzukrystallisiren. Das reine β-Naphtylchlorid schmilzt bei 47° und siedet unter 20 mm bei 168°. Zur Darstellung von *β-Naphtylbromid* $C_{10}H_7-CH_2Br$ leitet man das Brom dampfförmig im Kohlensäurestrom in das auf 240° erhitzte β-Methylnaphtalin; zur Reinigung verfährt man, wie oben für β-Naphtylchlorid angegeben. Das Bromid bildet aus Alkohol weifse fettglänzende, bei 56° schmelzende Blättchen, die unter 100 mm bei 213° sieden. Sowohl diese Verbindung als auch das β-Naphtylchlorid lassen sich durch Bleinitrat resp. alkalische Permanganatlösung in *β-Naphtaldehyd* (Schmelzpunkt 59°) (1) resp. in *β-Naphtoësäure* (2) verwandeln.

O. Brunel (3) erhielt das bereits von Marchetti (4) dargestellte Aethylnaphtalin aus *β-Monobromnaphtalin*, wonach es demzufolge als *β-Aethylnaphtalin* anzusehen ist. Das β-Bromnaphtalin wurde von Ihm im Gegensatz zur Darstellung nach Liebermann und Palm (5) durch Einwirkung von Phosphorbromid auf β-Naphtol bereitet. Der so gewonnene Körper besafs auch nicht den von Jenen ihm gegebenen Schmelzpunkt (68°), sondern schmolz bei 56 bis 57°; trotzdem hält Brunel die beiden Verbindungen für identisch. Der Siedepunkt Seines β-Bromnaphtalins lag bei 277 bis 278° (corr. 281 bis 282°),

(1) Isonaphtoësäurealdehyd, JB. f. 1872, 458. — (2) JB. f. 1869, 481 f. — (3) Ber. 1884, 1179. — (4) JB. f. 1881, 366. — (5) JB. f. 1876, 408.

die *Pikrinsäureverbindung* (Schmelzpunkt 86°) krystallisirte in gelben Nadeln. Das Bromderivat wurde sodann mit einem Ueberschufs von Natrium sowie (1 Mol.) Bromäthyl am aufsteigenden Kühler auf 60° erhitzt, später indefs nach Beginn der Reaction ihm von Neuem Bromäthyl im grofsen Ueberschufs hinzugefügt. Das Rohproduct ist mit Aether auszuziehen, zu fractioniren und später über Natrium zu destilliren. Der (corr.) Siedepunkt des reinen Körpers liegt, wie auch Marchetti fand, bei 251°; bei — 19° erstarrt er, die *Pikrinsäureverbindung* (goldgelbe Nadeln oder Blättchen) schmilzt nach Ihm bei 69°. — Das gleiche β-Aethylnaphtalin entsteht auch aus Bromäthyl und Naphtalin mittelst Aluminiumchlorid nach der Friedel-Crafts'schen Synthese (1) und zwar unter vorsichtigem Erwärmen; nach dieser Darstellung hat es die gleichen Eigenschaften wie das obige, nur mit dem Unterschiede, dafs es in einer Kältemischung nicht erstarrt; so dafs es scheint, dafs ihm in diesem Falle etwas α-Aethylnaphtalin beigemischt wäre.

Nach L. Roux (2) erhält man auf folgende Art *Propylnaphtalin*. Man erhitzt in einem mit Rückflufskühler versehenen Kolben ein Gemenge von 200 g *Naphtalin* und 120 g Propylbromid und fügt, sobald das letztere zu destilliren beginnt, etwa 10 g Chloraluminium in kleinen Antheilen unter Umschütteln hinzu. Das Erhitzen wird hiernach fortgesetzt, bis sich ungefähr die theoretische Menge Bromwasserstoff entwickelt hat, welches man durch Auffangen des Gases in einem tarirten, mit Wasser gefüllten Gefäfse festzustellen hat. Sodann läfst man erkalten, fügt der Masse 3 bis 400 g Schwefelkohlenstoff hinzu und behandelt mit Wasser zur Zersetzung des Aluminiumchlorids, wonach die Schwefelkohlenstofflösung getrocknet und im Vacuum rectificirt wird. Man erhält auf die Weise eine unter 20 mm Druck zwischen 145 und 150° destillirende Flüssigkeit, das Propylnaphtalin $C_{10}H_7$-$C_3H_7$, welches farblos und stark lichtbrechend ist, sowie einen angenehmen aromatischen Geruch besitzt. Bei gewöhnlichem Druck siedet es unzersetzt

(1) JB. f. 1877, 320. — (2) Bull. soc. chim. [2] 41, 379.

zwischen 262 und 267° und giebt mit *Pikrinsäure* eine bei 89 bis 90° unzersetzt schmelzende, aus Benzol oder Alkohol in feinen citronengelben Nadeln anschiefsende Verbindung. Vielleicht ist übrigens der Körper Isopropylnaphtalin. — *Amylnaphtalin* $C_{10}H_7-C_5H_{11}$ erhält man ganz analog mittelst Amylchlorid (Siedepunkt 102°) aus Gährungsamylalkohol; es destillirt unter gewöhnlichem Druck zwischen 288 und 292° und liefert mit *Pikrinsäure* eine bei 105 bis 110° schmelzende Verbindung, ebenfalls in gelben Nadeln. Mit den bekannten Amylnaphtalinen (1) ist das in Rede stehende isomer; als Nebenproduct entsteht bei seiner Darstellung stets (namentlich bei Ueberschufs von Amylchlorid) etwas Isodinaphtyl (2).

Nach einer vorläufigen Mittheilung von R. Wegscheider (3) läfst sich *Isobutylnaphtalin* $C_{10}H_7-C_4H_9$ derart gewinnen, dafs man 2 Thl. Naphtalin zum Schmelzen erhitzt, 1 Thl. Isobutylchlorid hinzufügt und in die derart überschmolzene Masse unter geringem Erwärmen (damit nichts auskrystallisirt) in kleinen Antheilen Aluminiumchlorid (etwa 1/12 des verwendeten Naphtalins) einträgt; letzteres so lange, bis keine Entbindung von Chlorwasserstoff mehr erfolgt. Nach Beendigung der Reaction wird das dunkelgefärbte Product in einer tubulirten Retorte mit gespanntem Wasserdampf behandelt, wodurch man zunächst unverändertes Naphtalin und sodann das Isobutylnaphtalin als Oel erhält, welches farblos, mit Wasserdämpfen schwer flüchtig ist, gegen 280° siedet und sich leicht in Aether löst. Seine *Pikrinsäureverbindung* zeigt gelbe kugelförmige Aggregate feiner Nadeln, vom Schmelzpunkt 96°. Als Nebenproduct von obiger Darstellung erhält man noch Dinaphtyl (wahrscheinlich ein Gemenge von *α-α-* und *α-β*-Dinaphtyl) (4) sowie auch Isodinaphtyl (5), welche beide Körper nach dem Isobutylnaphtalin destilliren. Um die Bildung derselben möglichst zu vermeiden, darf ein gröfserer Ueberschufs an Aluminiumchlorid nicht zur Anwendung kommen.

(1) JB. f. 1882, 979 und 482. — (2) JB. f. 1870, 568. — (3) Monatsh. Chem. 5, 236; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 89, 885. — (4) Siehe JB. f. 1877, 391 f. — (5) JB. f. 1870, 568; siehe auch Roux, diesen JB. S. 559 f.

A. Angelbis und R. Anschütz (1) erhielten durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemenge von *Benzol* und *Aethylidenchlorid* resp. -bromid wesentlich „unsymmetrisches“ *Diphenyläthan* (2) $CH(C_6H_5)_2-CH_3$, der Gleichung gemäfs : $CHCl_2-CH_3 + 2\,C_6H_6 = CH(C_6H_5)_2-CH_3 + 2\,HCl$, daneben aber einen festen Kohlenwasserstoff der Formel $C_{16}H_{16}$, der offenbar nach folgendem Schema entsteht : $2\,CH_3-CHCl_2 + 2\,C_6H_6 = C_{16}H_{16} + 4\,HCl$. Letzterer, für den der Name *Dimethylanthracenhydrür* (oder *Diphenylendiäthyliden*) gewählt wird, läfst sich aus Benzol und Alkohol reinigen, aus welchen Mitteln er in schwach gelbgefärbten Blättchen krystallisirt; er schmilzt bei 178 bis 179°, sublimirt in durchscheinenden hellgelben breiten Nadeln und ist leicht löslich in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, kochendem Eisessig sowie heifsem Alkohol. In Eisessig mit Chromsäure oxydirt, liefert er neben Kohlensäure *Anthrachinon*, wonach ihm die *Constitution* der Formel $C_6H_4[-CH(CH_3)-, -CH(CH_3)-]=C_6H_4$ gemäfs zukommen dürfte. Seine *Pikrinsäureverbindung*, $C_{16}H_{16} . C_6H_2(NO_2)_3OH$, fällt in Form dunkel rothbrauner, bei 170° schmelzender Nadeln aus, wenn man äquivalente Mengen der Componenten in (nicht zu verdünnter) Benzollösung zusammenbringt; sie wird durch Wasser und Alkohol zersetzt. — Beide Körper (Diphenyläthan und Dimethylanthracenhydrür) erhielten Dieselben (3) ferner neben Aethylbenzol durch Einleiten eines regelmäfsigen Stroms von *Vinylbromid* in Benzol, welches Aluminiumchlorid enthält, und zwar bei gelinder Wärme auf dem Wasserbade. — Endlich entsteht nach Ihnen *Dibenzyl* (4) durch Einwirkung von *Vinyltribromid* (aus Vinylbromid und Brom) auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. — Zu vorstehenden Abhandlungen machte R. Anschütz (5) einige ergänzende theoretische Bemerkungen.

Gegenüber obigen Mittheilungen fanden Hanriot und Gilbert (6), dafs Vinylbromid (*Monobromäthylen*) keineswegs

(1) Ber. 1884, 165. — (2) JB. f. 1873, 376; f. 1878, 636. — (3) Ber. 1884, 167. — (4) JB. f. 1867, 673. — (5) Ber. 1884, 169. — (6) Compt. rend. 98, 525.

nach der von Angelbis und Anschütz dargestellten Weise, sondern vielmehr unter Bildung von *Styrol* resp. *Styrylbromid* $C_6H_5-C_2H_4Br$ neben *Dibromdiäthylbenzol* auf *Benzol* bei Gegenwart von Aluminiumchlorid reagire. Zur Reaction mischten Sie 500 g Bromäthylen mit 230 g Benzol und fügten allmählich 20 g Aluminiumchlorid hinzu. Da dieselbe sehr heftig wird, mufs für Abkühlung des sonst entweichenden Bromäthylens durch einen Kühler gesorgt werden. Die Zufügung des Chlorides mufs so lange fortgesetzt werden, bis die Temperatur der Masse auf 50 bis 60° gestiegen ist und im Kühler sich nichts mehr verdichtet; Dämpfe von Bromwasserstoff (ein Zeichen der Zersetzung) dürfen nicht auftreten. Das Einwirkungsproduct giefst man danach in Eiswasser, trocknet den rohen Körper später über Kali und destillirt ihn im Vacuum. Man erhält sodann wesentlich zwei Producte; eins vom Siedepunkt 145 bis 150° (unter 30 mm), das Styrolylbromid, und ein anderes, welches zwischen 200 und 230° (ebenfalls unter 30 mm, aber nicht ohne Zersetzung) siedet, das Dibromdiäthylbenzol. Nach Ihnen verläuft daher der Procefs folgenden Gleichungen gemäfs: 1a) $C_6H_6 + CHBr{=}CH_2 = C_6H_5{-}CH{=}CH_2 + HBr$; 1b) $C_6H_5{-}CH{=}CH_2 + HBr = C_6H_5{-}CH_2{-}CH_2Br$; 2) $C_6H_6 + 2\,CHBr{=}CH_2 = C_6H_4(C_2H_4Br)_2$.

R. D. Silva (1) erinnerte ferner gegenüber Angelbis und Anschütz (S. 561) daran, dafs Er schon im Jahre 1881 die Einwirkung des *Aethylidenchlorids* auf *Benzol* bei Gegenwart von Aluminiumchlorid studirt (2) und dabei auch *Diphenyläthan* erhalten habe. Nach Ihm leitet man die Dämpfe des Aethylidenchlorids (27 g) in das Gemenge von Benzol (300 g) und Aluminiumchlorid (12 g) bei einer Temperatur von 70°. Man operirt in zwei Ballons, von denen der eine 220 g Benzol und 8 g Chloraluminium, der andere 80 g Kohlenwasserstoff und 4 g des Metallchlorids enthält. — Als Nebenproduct entsteht dabei etwas Aethylbenzol.

(1) Bull. soc. chim. [2] 41, 448. — (2) Vgl. JB. f. 1881, 354.

Th. Zincke und A. Breuer (1) haben über den *Kohlenwasserstoff* $C_{16}H_{12}$ (2) aus *Styrolenalkohol* (3) ausführlich berichtet. Sie erhielten denselben zweckmäßsig auf die Art, daſs Sie 5 g des letzteren in 10 g Wasser lösten und zu dieser Lösung ein ohne Abkühlung bereitetes, noch heiſses Gemisch von 80 g Schwefelsäure und 34 g Wasser unter Umschütteln und rasch hinzufügten. Die von selbst ins Kochen gerathene Flüssigkeit wird noch einige Minuten hindurch im Kochen erhalten, wonach die ölige Masse in Wasser gegossen wird, in welchem sie zu festen gelblichweiſsen Krystallschuppen erstarrt. Geschieht letzteres nicht, so muſs die nunmehr weiche, stark nach Phenylacetaldehyd riechende Masse noch einige Zeit hindurch mit der Säure erhitzt werden. Der erhaltene Kohlenwasserstoff ist zur Reinigung stark auszupressen und wiederholt, event. unter Hinzufügung von Thierkohle, aus Alkohol umzukrystallisiren (Ausbeute 60 bis 70 Proc.); danach zeigt er kleine glänzende, sehr leichte, bei 101 bis 101,5° schmelzende Blättchen, die in den gebräuchlichen Mitteln, mit Ausnahme von Wasser, leicht löslich sind, mit den Dämpfen des letzteren sich langsam verflüchtigen und unzersetzt bei 345 bis 346° sieden. Die Analyse gelang nur mit Hülfe eines Schüttelrohres, in welchem die Substanz mit Bleichromat sorgfältig gemischt wurde. — Durch Chromsäuregemisch wird dieser Kohlenwasserstoff langsam zu Benzoësäure oxydirt; behandelt man ihn jedoch mit Chromsäure in Eisessig, so erhält man ein *Chinon* der Formel $C_{16}H_{10}O_2$, dessen Darstellung auf die Art zu erreichen ist, daſs man 1 Thl. (1 bis 2 g) Kohlenwasserstoff in der Wärme in 20 Thln. Eisessig löst, die Lösung mit 3 Thln. Chromsäure (in 10 Thln. Eisessig gelöst) versetzt und die von selbst eintretende Reaction durch vorsichtiges Kochen zu Ende führt. Später wird in Wasser gegossen und werden die ausgeschiedenen kleinen gelben Nadeln unter Ausschluſs des Tageslichts einige Male aus Alkohol

(1) Ann. Chem. 216, 23 bis 60. — (2) JB. f. 1878, 535 und 400, wo an letzterer Stelle statt $C_{16}H_{10}$ zu lesen ist : $C_{16}H_{12}$; ferner JB. f. 1880, 747. — (3) JB. f. 1877, 539; f. 1883, 523.

umkrystallisirt. Die reine Verbindung zeigt schöne glänzende, goldgelbe, bei 109 bis 110° schmelzende Nadeln, die nicht in Wasser, aber in anderen Lösungsmitteln leicht löslich sind und durch den Einflufs des Tageslichts *polymerisirt* werden (1). Durch wässerige schweflige Säure wie Zinnchlorür und Jodwasserstoff wird dieses Chinon zu einem entsprechenden *Chinhydron* $C_{32}H_{22}O_4$ und *Hydrochinon* $C_{16}H_{10}(OH)_2$ reducirt. Alkoholisches Kali, worin es sich zunächst unter Grün-, dann Braunrothfärbung löst, führt es in ein *Oxychinon* $C_{16}H_9(OH)O_2$ über. Zur Darstellung des Chinhydrons $C_{32}H_{22}O_4$ läfst man wässerige schweflige Säure unter Erhitzen 2 bis 3 Stunden lang bei 120° auf das Chinon einwirken, wodurch man das Rohproduct in schwarzen krystallinischen, aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn zu reinigenden Massen erhält. Nach der Reinigung erscheint sodann der Körper in glänzenden dicken stahlblauen, bei 132 bis 133° schmelzenden Nadeln, die in heifsem Benzol leicht löslich sind. Das Hydrochinon $C_{16}H_{10}(OH)_2$, welches bei der obigen Reaction als Nebenproduct entsteht, bildet lange farblose Nadeln oder Blätter vom Schmelzpunkt 92 bis 93°, die man indefs zweckmäfsig durch Erwärmen des Chinons mit Zinnchlorür erhält, oder auch Jodwasserstoffsäure (1,7 spec. Gewicht). Sein mittelst Essigsäureanhydrid erhaltenes *Acetylderivat* $C_{16}H_{10}(OC_2H_3O)_2$ zeigt aus Alkohol feine gelbliche, zu Warzen vereinigte Nadeln mit dem Schmelzpunkt 151,5 bis 152,5°. Das *Oxychinon* $C_{16}H_9(OH)O_2$, welches durch Erwärmen des Chinons mit verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbade bis zur völligen Lösung entsteht, wurde bereits beschrieben (2). Das mittelst Barytwasser daraus erhaltene *Baryumsalz* $C_{16}H_9(O\,ba)O_2$ zeigt braune Nadeln, oder fast schwarze, in Wasser und Alkohol lösliche Krystalle, das analog erhaltene *Calciumsalz* $C_{16}H_9(O\,ca)O_2$ ist leicht in Alkohol, schwer in Wasser löslich, das *Silbersalz* $C_{16}H_9(OAg)O_2$ (aus dem Baryumsalz) bildet einen braunrothen, in Alkohol löslichen Niederschlag. — Bringt man das Chinon $C_{16}H_{10}O_2$ in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Ammoniak

(1) JB. f. 1880, 747. — (2) JB. f. 1878, 400 f.

zusammen, so fallen allmählich rothe Blättchen aus des gleichfalls bereits beschriebenen *Oximidochinons* (1). Das *Acetylderivat* $C_{16}H_9O_2N(C_2H_3O)_2$ desselben (mittelst Essigsäureanhydrid bei 150 bis 160° erhalten) krystallisirt aus heißsem Alkohol in langen goldglänzenden, bei 200 bis 201° schmelzenden Nadeln, das *Methylderivat* $C_{16}H_9(OH, O)N-CH_3$ (welches ganz analog dem Ammoniakderivat mittelst Methylamin, jedoch zweckmäßsig unter Hinzufügung von etwas Natron zu bereiten ist) in breiten tiefrothen Blättern, die schwachen Dichroïsmus zeigen (2). Dieselben werden aus dem Rohproduct am besten durch Auflösen in concentrirter Salzsäure, Filtriren, Ausfällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus heißsem Alkohol gereinigt; durch Kochen mit Alkali oder durch Erhitzen mit Salzsäure auf 140 bis 150° spaltet sich davon Methylamin unter Rückbildung von Oxychinon ab. Das *Aethylderivat* läßst sich in dunkelbraunen, in Schwefelsäure mit rother Farbe löslichen, bei 129 bis 130° schmelzenden Blättchen erhalten. Das *Phenylderivat* $C_{16}H_9(OH, O)N-C_6H_5$ gewinnt man analog der Methylverbindung und ist es aus heißsem absolutem Alkohol zu reinigen, aus welchem es in dunkelrothen glänzenden Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 158 bis 158,5° krystallisirt, die in Alkohol schwer löslich sind und sich im Uebrigen dem Methylderivat ähnlich verhalten. — Die Einwirkung von Reductionsmitteln auf das Oximidochinon und seine Derivate führte zu keinen besonderen Resultaten; aus dem Methylderivat erhielten Sie eine bei 186 bis 187° schmelzende, aus Benzol und Ligroïn in dunkeln stahlblauen Nadeln erscheinende Verbindung der Formel $C_{33}H_{23}O_5$, deren Constitution indeſs nicht festgestellt werden konnte. — Uebergießst man das beschriebene (3) gelbe *Polychinon* mit alkoholischem Kali, so verwandelt es sich allmählich in einen schwarzen Körper, der zur Reinigung mit Alkohol ausgewaschen und aus heißsem Eisessig umkrystallisirt werden kann. Danach zeigt er feine gelbe, über 300° schmelzende Nadeln der empiri-

(1) JB. f. 1878, 401. — (2) Vgl. JB. f. 1880, 747; dort Methylaminderivat genannt. — (3) JB. f. 1880, 748.

schen Formel $C_{16}H_{22}O_5$. — Auch das Oxychinon $C_{16}H_9(OH)O_2$ wird wie das Chinon und der Kohlenwasserstoff (oben) durch das Chromsäuregemisch wesentlich zu Benzoësäure oxydirt; mittelst Kaliumpermanganat in verdünnter Lösung entsteht neben dieser auch Phtalsäure. Behandelt man es jedoch mit dem Permanganat in alkalischer Lösung derart, dafs man je 5 g Oxychinon mit circa $^1/_2$ Liter Wasser übergiefst, Natronlauge im Ueberschufs hinzufügt, auf dem Wasserbade erwärmt und nun bis zur schwach röthlichen Färbung mit einer concentrirten Lösung von übermangans. Kalium versetzt — so erhält man eine *Ketonsäure (Benzoketondicarbonsäure)* der Formel $C_6H_4(CO{-}COOH, COOH)$. Zur Gewinnung dieser Säure aus der Rohmasse wird letzterer zunächst zur Zerstörung der höheren Mangan-Sauerstoffverbindungen schweflige Säure hinzugefügt, sodann wird filtrirt, angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Aus der danach von dem Aetherauszug hinterbleibenden halbfesten Substanz kann die Säure mittelst Barytwasser ansgezogen und diese selbst aus der angesäuerten Lösung des Baryumsalzes mittelst Aether gewonnen werden. Man erhält zunächst ein Oel, das erst nach monatelangem Stehen strahlig-krystallinisch erstarrt; danach schmilzt die Säure zwischen 177 und 197°; sie kann indefs aus den üblichen Lösungsmitteln nicht weiter gereinigt, resp. in einem krystallinischen Zustande wieder gewonnen werden. Beim Erhitzen spaltet sie sich, wahrscheinlich folgender Gleichung gemäfs unter Entstehung von *Phtalsäureanhydrid*: $C_9H_6O_5 = C_8H_4O_3 + CO + H_2O$. Von ihren Salzen wurde das *Baryumsalz* $BaC_9H_4O_5 . 2H_2O$ (grofse dicke, sechsseitige Tafeln), das *Kaliumsalz* $K_2C_9H_4O_5$ (weifse Nadeln), das *Silbersalz* $Ag_2C_9H_4O_5$ (weifser Niederschlag) und das *Kupfersalz* (dicke blaue Krystalle, wahrscheinlich der Formel $CuC_9H_4O_5 . Cu(OH)_2 . 6H_2O$) analysirt. — Nach Obigem und namentlich der Bildung der beschriebenen Ketonsäure geben Zincke und Breuer dem *Kohlenwasserstoff* $C_{16}H_{12}$ als wahrscheinlich die Constitutionsformel $[C_6H_5{-}\overset{|}{C}{=}CH{-}]{=}[{-}C({=}\overset{|}{C}H){-}C_6H_5]$, dem *Chinon* $C_{16}H_{10}O_2$ die analoge $C_6H_5{-}C{=}C{-}O{-}O{-}C{=}C{-}C_6H_5$ (mit Ringschlüssen), sowie dem

*Oxychinon* die entsprechende $C_6H_5-\overset{|}{C}=C-O-O-\overset{|}{C}=C-C_6H_4(OH)$. — Nach einer Privatmittheilung von Zincke ist indefs der Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$ *Phenylnaphtalin* $C_{10}H_7-C_6H_5$.

S. Gabriel (1) beschrieb Derivate des *Phtalacens* $C_{21}H_{16}$, welches Er (2) aus Phtalsäureanhydrid erhielt. Oxydirt man diesen Kohlenwasserstoff (2 g) nach dem Auflösen in siedendem Eisessig derart, dafs man die Lösung auf ein Wasserbad stellt, mit fein zerriebenem Kaliumdichromat (1,5 g) versetzt und so lange unter häufigem Schütteln digerirt, bis Salzpartikelchen am Boden nicht mehr wahrzunehmen sind : so gewinnt man *Phtalacenoxyd* $C_{21}H_{14}O$. Dieses setzt sich beim Erkalten der grünen oxydirten Lösung in citronengelben derben Krystallen ab, die aus heifsem Nitrobenzol umkrystallisirt werden können, wonach sie den Schmelzpunkt zwischen 211 und 214° zeigen. — Zur Bereitung von *Monobromphtalacen* $C_{21}H_{15}Br$ ist gleichfalls der Kohlenwasserstoff (1,5 g) in siedendem Eisessig zu lösen, die Lösung (aber nicht bis zur Abscheidung des Phtalacens) an der Luft etwas abzukühlen, sodann Brom (1,5 g) in Eisessig gelöst hinzuzufügen und ruhig hinzustellen; es scheiden sich danach farblose glänzende Nadeln der Bromverbindung aus, die bei 184 bis 184,5° schmelzen. In Eisessig ist dieselbe, obwohl schwieriger als der Kohlenwasserstoff, löslich; mit Kaliumdichromat (0,85 g auf 1,2 g Bromphtalen) in Eisessig (60 bis 80 ccm) nach obiger Weise, jedoch später unter gelindem Kochen, geht sie in *Monobromphtalacenoxyd* $C_{21}H_{13}BrO$ über, welches sich aus der heifsen Oxydationsmasse in gelben platten glitzernden Nadeln abscheidet, die nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Eisessig bei 200° schmelzen. — *Dinitrophtalacen* $C_{21}H_{14}(NO_2)_2$ entsteht durch Eintragen von 1 g Phtalacen in ein kalt gehaltenes Gemisch von je 20 g rauchender Salpetersäure und Eisessig, wobei ohne Auflösung die Umwandlung sich vollzieht. Der entstandene Krystallbrei wird zur Reinigung in Wasser gegossen und das darin Unlösliche später aus siedendem Nitro-

(1) Ber. 1884, 1897. — (2) Dieser JB. : aromatische Säuren.

benzol umkrystallisirt. Man erhält bräunlichgelbe Nädelchen, die zwischen 270 und 280° zusammensintern und bei stärkerem Erhitzen verkohlen. — Wird das obige Phtalacenoxyd (2 Thle.) mit salzs. Hydroxylamin (1 Thl.) nebst einigen Tropfen Salzsäure 2 Stunden hindurch auf 150 bis 160° erhitzt, so gewinnt man glänzende gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 265 bis 266°, die aus Nitrobenzol zu reinigen sind und welche *Oximidophtalacen* $C_{21}H_{14}=N-OH$ repräsentiren. Durch Erhitzen des Phtalacenoxyds mit etwa der 80 fachen Menge Natronkalk während 6 bis 7 Stunden im Rohr auf 350° bildet sich *Phtalacensäure* $C_{20}H_{15}-COOH$, die in folgender Weise aus dem Reactionsproduct abgeschieden werden kann. Man kocht letzteres mit Wasser, befreit den Rückstand durch Salzsäure von Kalk, erhitzt das nunmehr ungelöst Zurückbleibende mit neuen Mengen Natronkalk, kocht das Product wieder mit Wasser und scheidet aus den vereinigten wässerigen Lösungen durch Salzsäure eine harzige gelbbraune, nach dem Erkalten bröckelige Fällung ab. Letztere wird mit möglichst wenig Eisessig gekocht und setzen sich sodann aus dem Filtrat derbe glänzende Krystalle des neuen Körpers ab, welche zur Reinigung durch Kochen mit verdünntem Ammoniak ins Ammoniumsalz, von diesem ins unlösliche Silbersalz (durch Silbernitrat) zu verwandeln, aus diesem durch verdünnte Salpetersäure in Freiheit zu setzen und endlich mittelst Eisessig umzukrystallisiren sind. Auf die Art erscheint die Phtalacensäure in derben, schwachgelblichen, bei 245 bis 247° schmelzenden Krystallen der obigen Formel.

---

### Halogenverbindungen der Fettreihe.

C. Reychler (1) theilte als Ergänzung für den Verlauf Seiner früher (2) schon angegebenen Reaction zwischen *Monoammoniaksilbernitrit* und *Aethyljodid* mit, daſs dabei neben *Salpetrigsäure-Aethyläther* auch das isomere *Nitroäthan* auftrete, welches im Reagirkolben, nachdem der Ester gasförmig

(1) Ber. 1884, 1841 und 1842. — (2) JB. f. 1883, 421.

entwichen, zurückbleibt und mittelst Aether oder Bensol von den festen Producten getrennt werden kann. Ausbeute etwa 50 Proc. der theoretischen. — Ganz analog entstehen auch aus Monoammoniaksilbernitrit und *Methyljodid* die Isomeren : *Salpetrigsäure-Methyläther* und *Nitromethan*, deren Trennung wie die der Homologen ausgeführt werden kann.

J. Biel (1) machte darauf aufmerksam, dafs das *Jodoform* des Handels manchmal mit *Pikrinsäure* verfälscht vorgefunden wird. Zur Erkennung der letzteren dient die bekannte Reaction mit Cyankalium, welche mit dem Filtrat des Products nach dem Ausschütteln mit Wasser vorgenommen wird.

In Fortsetzung Seiner (2) Untersuchungen über die Einwirkung von Metallpulvern auf *Jodoform* hat P. Cazeneuve (3) constatirt, dafs aufser Acetylen sich hierbei noch *Jodmethyl* und *Methylenjodür* bilden. Um die letzteren beiden Producte vortheilhaft auf diesem Wege zu erhalten, bedient man sich zweckmäfsig des im Wasserstoff reducirten Eisenpulvers, derart, dafs 500 g hiervon mit der gleichen Menge fein gepulverten Jodoforms vermischt, sodann 200 g Wasser hinzugefügt werden und dafs man das Ganze endlich längere Zeit hindurch gelinde erhitzt. Die Ausbeute beträgt hierbei : 40 g Jodmethyl und 80 g Methylenjodür, die durch Destillation im Vacuum zu trennen sind; die Bildungsgleichungen für diese beiden Verbindungen lassen sich folgendermafsen schreiben : 1) $CHJ_3 + 2Fe + H_2O = CH_3J + FeJ_2 + FeO$ und 2) $2CHJ_3 + 2Fe + H_2O = 2CH_2J_2 + FeJ_2 + FeO$.

S. M. Losanitsch (4) erhielt aus Dibromdinitromethan (5) auf die Art *Monochlorbromdinitromethan* $CClBr(NO_2)_2$, dafs Er durch die wässerige Lösung des Kaliumderivats (6) des ersteren : $CBrK(NO_2)_2$ Chlor leitete, wobei sich die neue Verbindung als Oel abscheidet, welche nach dem Trocknen über Chlorcalcium eine gelbliche schwere Flüssigkeit vorstellt von erstickendem Geruch, die sich beim Erhitzen unter Bildung rother Dämpfe zersetzt;

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. 23, 301. — (2) JB. f. 1883, 503. — (3) Compt. rend. 98, 369. — (4) Ber. 1884, 848. — (5) JB. f. 1882, 521. — (6) Daselbst.

in Alkohol ist sie leicht löslich, mit Alkalihydraten scheidet sie Bromalkali aus unter Entstehung von Metallderivaten der neuen Verbindung. Das derart erhaltene *Monochlordinitromethankalium* $CCl(NO_2)_2K$ zeigt grofse gelbe Krystalle, die in warmem Wasser leicht löslich sind und bei 145° explodiren. Läfst man auf die Lösung derselben Chlor einwirken, so scheidet sich eine gelbe schwere Flüssigkeit aus, welche aus *Dichlordinitromethan* $CCl_2(NO_2)_2$ besteht.

L. Henry (1) erhielt *Monobrommethylchloroform* $CCl_3CH_2Br$ (besser *Trichloräthylbromid)* und zwar durch Einwirkung von Antimonpentachlorid entweder auf *Dichloräthylenbromür* $CCl_2Br-CH_2Br$ (durch Hinzufügung von Brom zu unsymmetrischem Dichloräthylen $CH_2=CCl_2$ (2) zu gewinnen) oder auf *Monochlorbromäthylenbromür* $CClBr_2-CH_2Br$ (letzteres durch Behandeln von unsymmetrischem Chlorbromäthylen $CH_2=CClBr$ vom Siedepunkt 63° zu bereiten). Das Monobrommethylchloroform stellt eine farblose, völlig klare Flüssigkeit vor vom Siedepunkt 151 bis 153°, einem eigenthümlichem ätherischem Geruch, süfslichstechendem Geschmack, die sich am Lichte nicht verändert und bei 0° (bezogen auf Wasser der gleichen Temperatur) das spec. Gewicht 1,8839 besitzt. Die Dampfdichte wurde zu 7,46 (berechnet 7,34) gefunden. Durch Einwirkung von alkoholischem Kali (12 g auf 38 g Substanz) in alkoholischer Lösung erhielt Er daraus *Dichlormonobromäthylen* $CCl_2-CHBr$, eine farblose Flüssigkeit von starkem Geruch und dem Siedepunkt 114 bis 116°, welche an der Luft rasch Sauerstoff absorbirt (Dampfdichte gefunden 6,062, berechnet 6,081).

Derselbe (3) untersuchte die Einwirkung von Monochlorjod auf *Monochloräthylen* $CH_2=CHCl$, welches von einer wässegen Lösung des ersteren nur langsam absorbirt wird. Man erhält auf die Weise *Dichloräthyljodid* $C_2H_3Cl_2J$, eine farblose, schwach ätherisch riechende, zugleich süfs und stechend schmeckende Flüssigkeit, die sich am Lichte rasch purpurn

(1) Compt. rend. 98, 370. — (2) JB. f. 1883, 582. — (3) Compt. rend. 98, 518.

färbt, bei 171 bis 172° unter einem Drucke von 774 mm siedet und bei 0° das spec. Gewicht 2,2187 zeigt (bezogen auf Wasser der gleichen Temperatur). Durch alkoholisches Alkali (Kali oder Natron) wird die Verbindung derart angegriffen, dafs sie zu 4/5 (im Molekulargewichtsverhältnifs) Jodalkali und zu 1/5 Chloralkali abscheidet, während zugleich ein Gemenge von unsymmetrischen Dichloräthylen (1) und unsymmetrischem *Monochlorjodäthylen* $CH_2$–CClJ (2) sich bildet, das durch Destillation zu trennen ist. Hiernach, sowie nach der besonders constatirten Thatsache, dafs die Substitutionsproducte des Aethylens : $CH_2$=$CCl_2$ und $CH_2$=CClBr unfähig sind, eine Doppelzersetzung mit Alkalijodiden einzugehen (weshalb das erwähnte Chlorjodäthylen nicht aus dem Dichloräthylen sich gebildet haben kann), scheint das Dichloräthyljodid keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemenge folgender Isomeren zu sein : a) $CHCl_2$–$CH_2$J und b) CHClJ–$CH_2$Cl, die sich im Molekularverhältnifs von 4(a) zu 1(b) im Gemische vorfinden und den gleichen oder ähnlichen Siedepunkt besitzen.

Derselbe (3) liefs in analoger Weise *Monobromäthylen* gegen Chlorjod reagiren (4), gleichfalls bei gewöhnlicher Temperatur; die Operation nimmt mehrere Tage in Anspruch und ist die Masse dabei häufig zu schütteln. Zu Ende des Processes lagert sich die entstehende Verbindung *Monochlorbromjodäthan* $C_2H_3$ClBrJ am Boden des Gefäfses ab. Dieses erscheint nach der Reinigung als farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft rasch jodfarben färbt, einen angenehmen, etwas stechenden Geruch, sowie süfsen und brennenden Geschmack besitzt und unter theilweiser Zersetzung bei 193 bis 195° siedet. Die Dampfdichte wurde zu 9,10 (berechnet 9,31) gefunden. Durch Einwirkung von alkoholischem Kali scheidet sich ein Gemenge von Chlor- und Jodkalium im Verhältnifs von 3 KCl zu 1 KJ ab und erhält man danach durch Rectification des Flüssigen unsymmetrisches *Monochlorbromäthylen* $CH_2$–CClBr, eine bei 63° sie-

(1) JB. f. 1883, 582. — (2) Dieser JB. S. 572 f. — (3) Compt. rend. 99, 680. — (4) Vgl. M. Simpson, JB. f. 1865, 484.

dende, sich rasch polymerisirende Flüssigkeit, neben (in größerer Menge) unsymmetrischem *Monobromjodäthylen* (1) $CH_2$–CBrJ. Demnach entsteht auch in diesem Falle, wie bei der oben beschriebenen Einwirkung von Chlorjod auf Chloräthylen, keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemenge, und zwar von (wesentlich, zu $^3/_4$) CHBrJ–$CH_2$Cl und (zu $^1/_4$) dem *Isomeren* CHBrCl–$CH_2$J.

Versuche von A. W. Hofmann (2) über die Einwirkung von *Aethylidenchlorid* auf *Aethylamin* und *Amylamin* ergaben, daſs auch bei Anwendung der Amine genau wie bei derjenigen von Ammoniak (3) aus ersterem Chloride *Collidin* entsteht, indem zu gleicher Zeit Alkylchlorid als Nebenproduct auftritt. Derart erhielt Er aus Aethylidenchlorid (10 g) und Aethylamin (10 g) beim Erhitzen im Rohr auf 180 bis 200° Collidin neben Aethylchlorid, welche Körper durch Einleiten von Wasserdampf in das Rohproduct getrennt wurden, wobei sich das Aethylchlorid neben überschüssigem Aethylamin, letzteres in Form von Triäthylamin, verflüchtigte. Aus dem Rückstand konnte danach durch Eindampfen und Destillation der trockenen Masse mit Kalk das Collidin gewonnen werden. Die Reaction vollzieht sich nach der Gleichung : $4\,C_2H_4Cl_2 + 7\,C_2H_5NH_2 = C_8H_{11}N\,.\,HCl + 6(C_2H_5NH_2\,.\,HCl) + C_2H_5Cl$ und die Zersetzung des Aethylamins zu Triäthylamin nach der folgenden : $3(C_2H_5NH_2\,.\,HCl) = 2\,NH_4Cl + (C_2H_5)_3N\,.\,HCl$. — Analog ist die Zersetzung des Aethylidenchlorids mit Amylamin.

Die in diesem JB., oben S. 571 f. kurz erwähnten unsymmetrischen *Monochlor-* und *Monobromjodäthylene* hat L. Henry (4) in einer besonderen Abhandlung ausführlich beschrieben. Jenes, $CH_2$-CClJ ist eine farblose, aber am Lichte sehr bald dunkelviolett werdende Flüssigkeit, die unter Zersetzung bei 100 bis 101° siedet, bei 0° (bezogen auf Wasser der gleichen Temperatur) die Dichte 2,1431 zeigt, und frisch destillirt einen schwachen ätherischen Geruch besitzt, der jedoch bald durch-

(1) Diese Seite, unten. — (2) Ber. 1884, 1907. — (3) Krämer, JB. f. 1870, 807. — (4) Compt. rend. 99, 741.

dringend (nach sauren Chloriden) wird. Die Dampfdichte erwies sich gleich 6,54 (berechnet 6,51). Das Bromjodäthylen $CH_2$–CBrJ ist dem vorigen Körper in Verhalten und Eigenschaften analog, doch schwächer von Geruch und noch zersetzlicher am Lichte als jener. Der Siedepunkt liegt zwischen 128 und 130°, doch ist die Verbindung nicht ohne Zersetzung zu destilliren. Die Dichte bei 0° beträgt 2,5651, die Dampfdichte 7,92 (berechnet 8,05). Dieser wie der obige Körper polymerisiren sich nicht; durch alkoholisches Kali geben dieselben die resp. Acetylenverbindungen : CCl≡CH und CBr≡CH. — Der Arbeit ist ferner eine Zusammenstellung der Siedepunkte und specifischen Gewichte von den bis jetzt bekannten Aethylenderivaten der allgemeinen Formeln CHX=CHX und $CX_2$=$CH_2$ beigegeben.

Nach Demselben (1) erhält man das *Propargyljodid* CH≡C–$CH_2$J durch Einwirkung von Jodnatrium auf Propargylbromid (2) in alkoholischer Lösung. Man erwärmt am Schlusse der Operation gelinde zur völligen Abscheidung des Bromnatriums. In reinem Zustande siedet die neue Verbindung fast ohne Zersetzung bei 115°; sie zeigt im Uebrigen eine schwach gelbliche Flüssigkeit von stechendem Geruch, bitterem und brennendem Geschmack und dem spec. Gewicht 2,0177 bei 0°. Mit Quecksilber verbindet sie sich direct zu einer in Krystalldrusen erscheinenden Masse der Formel $C_3H_3$–Hg–J [? nicht $C_3H_3$(Hg, J)?] : *Jodquecksilberpropargyl*. Durch Einwirkung von Jod im Sonnenlicht erhält man ein Additionsproduct : *Propargyltribromid* $C_3H_3J_3$, einen dickflüssigen, allmählich erstarrenden Körper, der nach der Reinigung aus Aether kleine farblose, bei 40 bis 41° schmelzende Nadeln bildet. — Im Anschluſs an Obiges theilte Derselbe ferner mit, daſs durch Einwirkung von Jod und amorphem Phosphor auf *Propargylalkohol* nicht wesentlich Propargyljodid, sondern *Joddipropargylphosphit* $(J_2C_3H_3)_2$=$PO_2H$ entsteht, welches letztere in feinen langen Nadeln krystallisirt, die bei 48 bis 49° schmelzen.

(1) Ber. 1885, 1132. — (2) JB. f. 1873, 330.

Nach den Erfahrungen von Scheschukow (Chechoukoff) kann man, wie Lwoff (1) angiebt, selbst im directen Sonnenlicht durch Einwirkung von Chlor auf *Isobutylen* Isobutylenchlorür nicht erhalten. Es bildet sich stets *Monochlorisobutylen* (2). — In Anschlufs hieran theilte Letzterer ferner mit, dafs nach den Aetherificationsversuchen von Menschutkin (3) über einen ungesättigten Alkohol $C_4H_8O$ sowie nach Seinen (Lwoff's) Versuchen dieser Alkohol ein primärer sei. Sein Essigäther giebt beim Erhitzen mit Wasser auf 140° Isobutylaldehyd, Jodwasserstoff verwandelt ihn in tertiäres Butyljodid; in Folge dessen scheint derselbe ein *Isopropenylcarbinol* (*Isobutenol*) zu sein von der Structur $CH_2=C(CH_3)-CH_2OH$.

---

### Halogenverbindungen der aromatischen Reihe.

J. Meunier (4) hat interessanter Weise ein zweites *Benzolhexachlorid* $C_6H_6Cl_6$ entdeckt, welches man auf folgende Weise erhält. In kochendes, von Thiophen nach Meyer's Methode (5) völlig befreites Benzol wird in einer aufrecht stehenden, dem Sonnenlichte ausgesetzten, mit Kühler versehenen Retorte Chlor geleitet und zwar so lange, bis der Siedepunkt des Retorteninhalts 135 bis 140° zeigt. Die danach ausgegossene und erstarrte Masse bringt man jetzt zur Sublimation, wodurch man zunächst die Blättchen des bekannten Hexachlorids und später, gegen Ende der Operation, kleine octaëdrische Krystalle der neuen Verbindung erhält. Letztere schmelzen und verflüchtigen sich zugleich bei ungefähr 310° resp. bei 280° unter 10 mm Druck. In Benzol sind sie leicht, in Alkohol weniger löslich; sie gehören dem regulären System an. Durch Erhitzen über 300° liefert der Körper analog dem gewöhnlichen Benzolhexachlorid neben Chlorwasserstoff Trichlorbenzol; die gleiche Zersetzung erleidet er auch durch Erhitzen mit alkoholischem

(1) Bull. soc. chim. [2] **41**, 547 (Corresp.). — (2) JB. f. 1883, 514, wo fälschlich Isobutylchlorid steht. — (3) Dieser JB. : Alkohole der Fettreihe. (4) Compt. rend. **98**, 438; Bull. soc. chim. [2] **41**, 580. — (5) JB. f. 1883, 1769 f.

Kali. Besonders unterschieden von dem gewöhnlichen Benzolhexachlorid ist er wesentlich durch sein Verhalten gegen Cyankalium, welches ersteres (in alkoholischer Lösung) zersetzt, während es die neue Verbindung unverändert läfst. Hierdurch kann auch eine völlige Reinigung derselben erreicht werden. Zu dem Zwecke verwendet man auf 4 Thle. des neuen Hexachlorids 3 Thle. Cyankalium, fügt dem gepulverten Gemisch 7 bis 8 Thle. Alkohol hinzu und kocht am Rückflufskühler auf dem Sandbade 25 bis 30 Stunden hindurch; danach ist das gewöhnliche Hexachlorid zerstört und wird der neue Körper sodann auf die Weise aus dem Rohproduct gewonnen, dafs man den Alkohol völlig abdestillirt, den trockenen Rückstand (welcher neben kohligen Producten auch Trichlorbenzol enthält) auf einen mit Wasserdampf erwärmten Trichter bringt, hierin mit Wasser auswäscht und ihn nunmehr nach dem Trocknen mit kochendem Alkohol auszieht. Man erhält dadurch die octaëdrischen Krystalle der neuen Verbindung, welche zur völligen Reinigung noch zwei- bis dreimal sublimirt werden müssen.

Das gleiche oben beschriebene neue *Benzolhexachlorid* hat auch R. Schüpphaus (1) erhalten, dessen Angaben im Allgemeinen mit denen von Meunier übereinstimmen. Ersterer erhielt den Körper in diamantglänzenden kleinen, beim Reiben elektrisch werdenden Krystallen aus Benzol, welche in diesem ziemlich leicht, in Alkohol weniger löslich sind. Nach Untersuchungen von Söffing sind dieselben regulär und besitzen sie die Formen O (111), ∞O∞ (001). Sie sind tafelartig, entweder nach einem Flächenpaar des Octaëders oder des Würfels ausgebildet; ferner besitzen sie Doppelbrechung.

Nach E. Lellmann (2) besitzt das von Wachendorff (3) dargestellte *Monochlornitrotoluol* nicht die von Diesem ihm zugeschriebene Formel $C_6H_3(CH_{3[1]}, Cl_{[3]}, NO_{2[4]})$, sondern die folgende $C_6H_3(CH_{3[1]}, Cl_{[3]}, NO_{2[6]})$. Dieses constatirte Er dadurch,

(1) Ber. 1884, 2256. — (2) Ber. 1884, 534. — (3) JB. f. 1876, 388 (Metachlorparanitrotoluol).

dafs Er dasselbe durch Zinn und Salzsäure reducirte und das erhaltene Amidoderivat mit dem von Wroblewski (1) erhaltenen *Monochlortoluidin* (1, 3, 4) verglich, wodurch sich die *Isomerie* beider herausstellte. Die Operation vollzieht sich in üblicher Weise; der neue Körper ist eine weifse krystallinische, bei 26° schmelzende Verbindung, die bei 237 bis 238,5° unzersetzt siedet, jedoch nach längerem Aufbewahren eine röthliche Färbung annimmt. Das *Sulfat* $[C_6H_3(CH_3, Cl, NH_2)]_2 . H_2SO_4$ zeigt kleine farblose Blättchen, das *Chlorhydrat* $C_6H_3(CH_3, Cl, NH_2) . HCl$ fast farblose, lange breite Nadeln. Aus letzterem wurde die freie Base bereitet; zur Feststellung der *Constitution* derselben als $C_6H_3(CH_{3[1]}, Cl_{[3]}, NH_{2[4]})$ wurde eine Ueberführung in o-Monochlorbenzoësäure, und zwar auf üblichem Wege (Umwandlung mittelst der Diazoverbindung in Chlortoluol und Oxydation des letzteren zu Chlorbenzoësäure) bewirkt.

A. Onufrowicz (2) studirte die Einwirkung von metallischem, durch Reduction im Wasserstoffstrom erhaltenem Kupfer auf *Benzotrichlorid*, *Benzal-* und *Benzylchlorid*. Ersteres Chlorid zersetzt sich damit nach der Gleichung : $2 C_6H_5{-}CCl_3 - Cl_2 = C_6H_5{-}CCl_2{-}CCl_2{-}C_6H_5$ (3), also unter Entstehung von *Tolantetrachlorid*. Zur Operation erwärmte Er 10 Stunden hindurch auf dem Wasserbade ein Gemenge von gleichen Antheilen (100 g) Benzotrichlorid und Kupfer, wonach Er die entstandene feste Masse, von der ein Oel abgegossen wurde, mit Benzol auszog und danach das hierin Gelöste aus Toluol umkrystallisirte. Es wurde besonders constatirt, dafs selbst bei Anwendung anderer als der angegebenen Mengenverhältnisse gegenüber den Angaben von Hanhart (3) dennoch stets Tolantetrachlorid nach der in Rede stehenden Reaction entstand, wenigstens zunächst; später wird durch Ueberschufs von Kupfer das Tetrachlorid in *Tolandichlorid* (Auftreten nach Hanhart) verwandelt und dieses entsteht auch lediglich als Zersetzungsproduct des Tolantetrachlorids bei der Destillation des letzteren für sich. In

(1) JB. f. 1869, 681. — (2) Ber. 1884, 833. — (3) JB. f. 1882, 445.

gleicher Weise mit Kupferpulver behandeltes *Benzalchlorid* gab *Stilbenchlorid*, folgender Gleichung gemäfs : $2\,C_6H_5CHCl_2 - Cl_2 = C_6H_5\text{-}CHCl\text{-}CHCl\text{-}C_6H_5$. — Durchaus analog verhielt sich auch *Benzylchlorid* gegen Kupferpulver, indefs ist in diesem Falle für die Vollendung der Operation das Erhitzen auf eine höhere Temperatur (110 bis 140°) sowie in einer Atmosphäre von Kohlensäure zweckmäfsig resp. erforderlich. Auch empfiehlt es sich, das Kupfer in verhältnifsmäfsig geringer Menge (1 Thl. auf 2 oder 3 Thle. Chlorid) anzuwenden. Namentlich die Gegenwart von Luft wirkt verharzend auf das Einwirkungsproduct; dieses ist wahrscheinlich Dibenzyl.

Julian Schramm (1) erhielt durch Einwirkung von Brom in entsprechender Menge auf *p-Monobromtoluol* sowohl wie auf rohes Bromtoluol und zwar bei gewöhnlicher Temperatur eventuell in gelinder, durch lauwarmes Wasser erzielter Wärme (letzteres ist wegen der Ausbeute zweckmäfsiger) nicht Dibromtoluol, sondern *p-Monobrombenzylbromid* (2). Bei Anwendung von reinem p-Bromtoluol kann man dieses hierfür zum Schmelzen bringen (bei 29°), oder auf seine kalt gehaltene Lösung in Chloroform das Brom wirken lassen. Das p-Brombenzylbromid gab sich nicht nur durch seine physikalischen Eigenschaften (2), sondern auch durch seine Ueberführbarkeit in p-Brombenzoësäure (durch das Chromsäuregemisch), in den Essigester (durch Kochen mit Natriumacetat in alkoholischer Lösung) sowie in p-Monobrombenzylalkohol (durch längeres Kochen mit Wasser) (3) als solches zu erkennen. Aus dem Rohproduct scheidet sich der Körper in langen Nadeln ab, die durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol rein zu erhalten sind. — Das gleiche Brombenzylbromid entsteht auch durch Einwirkung von (2 Mol.) Brom auf (1 Mol.) Toluol in übrigens gleicher Weise.

G. Pellizzari (4) fand eigenthümlicher Weise, dafs *Mononitrobenzylchlorid* (5) auf eine alkoholische Lösung von *Hydrochinon*, *Resorcin* und namentlich *Pyrogallol* bei Gegenwart von

(1) Ber. 1884, 2922. — (2) JB. f. 1876, 389. — (3) JB. f. 1880, 480. — (4) Gazz. chim. ital. 14, 481. — (5) JB. f. 1878, 710.

Kali nicht wie das Benzylchlorid selbst (1) ätherificirend, sondern in allen Fällen unter Bildung von *p-Mononitrotoluol* wirke. Es schien stets eine um so gröfsere Menge des letzteren zu entstehen, je gröfser die Menge des mit dem Nitrobenzylchlorid gemischten Phenols (Pyrogallols) war. Indefs konnte nicht constatirt werden, dafs der Bildung des Nitrotoluols diejenige eines Esters voranging. — *Gallus-* und *Digallussäure* geben auch p-Nitrotoluol in guter Ausbeute mit Nitrobenzylchlorid, *Salicylsäure* jedoch nur eine Spur davon.

O. Jacobsen (2) berichtete über einige Bromsubstitutionsproducte des *o-Xylols*. — *Monobrom-o-xylol* $C_6H_3CH_{3[1]}CH_{3[2]}Br_{[4]}$ entsteht als einziges Product, wenn man o-Xylol mit Brom in Gegenwart von Jod in der Kälte zusammenbringt. Nach der Reinigung stellt es eine flüssige, unter 0° zu langfaserigen Krystallen erstarrende Masse vor vom Siedepunkt 214,5° und dem spec. Gewicht 1,3693 bei 15°. Die daraus gewonnene *Monobrom-o-xylolsulfosäure* $C_6H_2CH_{3[1]}CH_{3[2]}Br_{[4]}SO_3H_{[5]} . xH_2O$ ist gleichfalls eine langfaserige krystallinische Masse, deren *Baryumsalz* (+ $3H_2O$) ziemlich lange derbe harte, in heifsem Wasser ziemlich leicht lösliche Prismen bildet. Das entsprechende *Natriumsalz* (+ $1^1/_2 H_2O$) zeigt feine, oft fingerlange Nadeln, das *Kaliumsalz* (+ $H_2O$) dünne glasglänzende Prismen; beide Salze sind in kaltem Wasser nur wenig löslich. Das *Amid* $C_8H_8Br-SO_2NH_2$ scheidet sich aus heifsem Alkohol, in welchem es nur mäfsig löslich ist, in langen seideglänzenden weichen Nadeln aus, welche auch von Wasser aufgenommen werden und die bei 213° schmelzen. — Zur Feststellung der *Constitution* des Monobrom-o-xylols wurde aus demselben durch Erhitzen mit Chlorkohlensäureäther und Natriumamalgam eine Xylylsäure gewonnen, die sich als p-Xylylsäure erwies; wobei als Nebenproduct bei den synthetischen Operationen *Quecksilberdi-o-xylol* $(CH_{3[1]}CH_{3[2]})=C_6H_3-Hg-C_6H_3(CH_{3[1]}CH_{3[2]})$ entstand, eine aus Aether oder heifsem Alkohol in langen feinen seideweichen Na-

(1) JB. f. 1883, 918. — (2) Ber. 1884, 2372.

dein krystallisirende Verbindung. — Die oben beschriebene Monobrom-o-xylolsulfosäure ergab beim Behandeln ihres Natriumsalzes mit Natriumamalgam das bekannte o-xylolsulfos. Natrium (1) $C_6H_3(CH_{3[1]}CH_{3[2]}SO_3Na_{[5]}).5H_2O$. — Durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Salpetersäure (1 : 5) am Rückflufskühler entstand aus dem Monobrom-o-xylol eine *Monobrom-o-toluylsäure* $C_6H_3(CH_{3[1]}, COOH_{[2]}, Br_{[4]})$, welche aus heifsem Wasser, worin sie sehr schwer löslich ist, in sehr kleinen Nadeln, aus heifsem Alkohol in dichten, sternförmig angeordneten, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 174 bis 176° krystallisirt. Ihr *Calciumsalz* ($+ 2H_2O$) erscheint in kleinen harten Prismen; durch Schmelzen mit Kali geht sie in *p-Homo-m-oxybenzoësäure* $C_6H_3(CH_{3[1]}COOH_{[2]}OH_{[4]})$ (*p-Oxytoluylsäure*) über(2) (Schmelzpunkt 172 bis 173°). — Auch die Monobrom-o-xylolsulfosäure giebt durch Schmelzen mit Kali neben anderen Zersetzungsproducten eine geringe Menge einer Oxytoluylsäure [*m-Oxytoluylsäure*, genauer *β-m-Homosalicylsäure* $C_6H_3(CH_{3[1]}, COOH_{[2]}, OH_{[3]})$(3), Schmelzpunkt 168], wonach es scheint, als ob durch diese Operation eine sogenannte Umlagerung der Gruppen am „Benzolkern" erfolgt wäre. — Wird das beschriebene Monobrom-o-xylol unter Zusatz von Jod in der Kälte mit der berechneten Menge Brom behandelt, so entstehen zwei *isomere Dibrom-o-xylole*, von denen das eine flüssig, das andere fest ist und von welchem das letztere durch wiederholtes Umkrystallisiren von jenem zu trennen ist. Um danach das flüssige Isomere zu gewinnen, wozu gröfsere Mengen erforderlich sind, mufs man durch eiskalten Alkohol aus dem gröfstentheils krystallinisch erstarrten Rohproduct die ölige Masse absondern (aus der alkoholischen Schicht kann durch Wasser noch das gleiche Oel gefällt werden), durch Destillation diese von dem anhängenden Monobromderivat befreien, durch Abkühlen erstarren lassen und in möglichst niederer Temperatur wieder verflüssigen. Durch eine resp. mehrere wiederholte Operationen dieser Art gelingt es, das flüssige Dibromderivat von dem festen vollständig

(1) JB. f. 1878, 887. — (2) JB. f. 1881, 791. — (3) JB. f. 1883, 1149.

zu trennen. Das feste *Dibrom-o-xylol* $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, Br_{[4]}, Br_{[5]})$ krystallisirt aus heifsem Alkohol in grofsen rhombischen, bei 88° schmelzenden Blättern, die in diesem (heifsen) Mittel wie auch in heifser Essigsäure leicht löslich sind und aus letzterer in langen Nadeln ausfallen. Es ist sublimationsfähig (in Blättern); sein Siedepunkt liegt bei 278°. Bei der Einwirkung von Jodmethyl und Natrium in Benzollösung geht es in Durol über (wonach über seine Constitution im obigen Sinne zu entscheiden ist). Ueber die Constitution des *flüssigen* Dibrom-o-xylols konnte Sicheres nicht ermittelt werden; es besitzt wahrscheinlich die Structurformel $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[2]}, Br_{[3]}, Br_{[4]})$. Sein Schmelzpunkt liegt bei + 6,8°, der Siedepunkt bei 277°; das spec. Gewicht ist gleich 1,7842 bei 15°. — *Tribrom-o-xylol* wurde (aus Monobrom-o-xylol) nur im unreinen Zustande (flache, zwischen 50 und 60° schmelzende Nadeln), *Tetrabrom-o-xylol* in glänzenden langen, bei 262° schmelzenden Nadeln gewonnen, die in sehr hoher Temperatur ohne erhebliche Zersetzung destillirbar sind. — Im Anschlufs an obige Untersuchungen theilte Derselbe mit, dafs *Monobrom-p-xylolsulfosäure* $C_6H_2(CH_{3[1]}, Br_{[2]}, CH_{3[4]}, SO_3H_{[?]})$ leicht, ohne Bildung von Isomeren, beim Schütteln von Monobrom-p-xylol mit warmer, schwach rauchender Schwefelsäure entstehe und aus dem Rohproduct nach Zusatz von Wasser sehr gut in perlmutterglänzenden Blättern oder flachen Nadeln krystallisire. Das *Natriumsalz* (+ $H_2O$) zeigt lange dünne Prismen oder rhombische oder sechsseitige Blätter, das (wasserfreie) *Baryumsalz* gleichfalls sechsseitige Blätter oder kleine Prismen, das *Amid* $C_6H_2(CH_{3[1]}, Br_{[2]}, CH_{3[4]}, SO_2NH_{2[?]})$ bei 206° schmelzende flache Prismen. — Gegenüber Angaben endlich, welche O. Jacobsen in obiger Abhandlung über *Monobrom-p-xylol* (1) machte, welches nach Ihm flüssig sein und bei 205° sieden soll, verwahrte sich P. Jannasch (2) in einer besonderen Mittheilung, nach welcher Er die früheren (1) Angaben über dessen Eigenschaften vollständig aufrecht erhielt.

(1) JB. f. 1874, 387. — (2) Ber. 1884, 2709.

K. Haushofer (1) bestimmte die krystallographischen Daten von *o-Xyloldibromid* $C_6H_4(CH_2Br)_2$. Es ist rhombisch; a : b : c = 0,8581 : 1 : 0,5014; es zeigt kleine trübe Krystalle der Combination P . ∞P = (111)(110) mit sehr untergeordneten Prismenflächen. Gemessene Winkel : (110) : (1$\bar{1}$0) = 81°16′; (110) : (111) = 52°24′.

Istrati (2) erhielt in folgender Weise mittelst Aluminiumchlorid *Monochloräthylbenzol*. 500 g Monochlorbenzol werden mit 100 g Aluminiumchlorid versetzt und wird in das Gemisch ein Strom von Aethylen geleitet, welches letztere aus 6mal 150 g Alkohol + 750 g Schwefelsäure bereitet war. Zur Entbindung des Aethylens bedient man sich eines grofsen Ballons von 8 Litern Inhalt, der aufser seinem Abflufsrohr noch eine gekrümmte, mit Quecksilber zu versehene Röhre trägt, in welcher man dieses zu 10 cm Druck aufsteigen lassen kann. Der Procefs ist innerhalb dreier Tage vollendet. Wenn sämmtliche Ingredienzien trocken sind, wird das Aethylen vollständig absorbirt; andernfalls entbindet sich Salzsäure. Nach der Einwirkung giefst man in Wasser, destillirt das sich abscheidende Oel und fractionirt bis zum Siedepunkte 179 bis 182°. Das so erhaltene Chloräthylbenzol ist keine einheitliche Substanz; es ergab sich indefs aus einem Oxydationsversuch, wobei neben etwas Para- und (etwas mehr) Orthoderivat wesentlich m-Chlorbenzoësäure auftrat, dafs sie hauptsächlich aus *m-Monochloräthylbenzol* bestand. Die zwischen 180 und 181° siedende Flüssigkeit enthielt 3,8 Proc. Meta-, 3,4 Proc. Ortho- und 0,67 Proc. Paraderivat, die zwischen 179 und 180° siedende 3,4 Proc. Meta-, 2,1 Proc. Ortho- und 0,23 Proc. Paraderivat und endlich die zwischen 181 und 182° destillirende 2,7 Proc. Meta-, 2,24 Proc. Para- und 1,4 Proc. Orthoderivat. Letztere setzte beim Abkühlen mit Eis kleine Krystalle, wahrscheinlich von p-Chloräthylbenzol, ab. Die sämmtlichen Fractionen gaben entsprechende, aber nicht näher untersuchte isomere *Monochloräthylbenzolsulfosäuren* $C_6H_3(Cl, C_2H_5, SO_3H)$.

(1) Zeitschr. Kryst. 9, 533. — (2) Bull. soc. chim. [2] 42, 111.

L. Gattermann (1) bemerkte gegenüber einer Notiz von R. Schüpphaus (2), welcher ein neues Dichlortoluol als Nebenproduct bei der fabrikmäſsigen Darstellung des Benzolchlorids nachgewiesen zu haben glaubte, daſs dieser Körper *Tolantetrachlorid* sei.

K. Elbs (3) hat einige Reactionen des *Triphenylmethylbromids* angegeben, aus welchen folgende hervorzuheben sind. Mittelst Rhodanammonium in alkoholischer Lösung entsteht daraus ein brauner Niederschlag von *Triphenylmethylrhodanid*, eine aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform in röthlichweiſsen diamantglänzenden Prismen krystallisirende Verbindung, die bei 137° schmilzt und in höherer Temperatur unzersetzt destillirt. — Cyankalium bewirkt eine Umwandlung in *Triphenylacetonitril* (4), aus welchem durch Zink und Salzsäure *Triphenyläthylamin* sich bildet, eine bei 116° schmelzende Base, deren *salzs. Salz* Nadeln zeigt vom Schmelzpunkt 247°. — Durch Schmelzen des Bromids mit Magnesium erhält man *Phenylendiphenylmethan*.

---

### Nitroverbindungen der Fettreihe.

A. Villiers (5) erhielt durch Einwirkung der gemischten Lösungen von Kaliumsulfit und -carbonat auf die Kaliverbindung des *Tetranitroäthylenbromürs* (6) eine Verbindung von *Tetranitroäthankalium* (7) mit Kaliumsulfat : $4 C_2K_2(NO_2)_4 . 3 K_2SO_4$. Zur Darstellung zerreibt man das Bromür einfach mit den Salzlösungen zusammen, bringt auf ein Filter und krystallisirt aus Wasser um; man erhält sodann die Verbindung in glänzenden hellgelben Krystallen. Die gleiche Verbindung entsteht auch durch directe Vereinigung von Kaliumsulfat mit Tetranitroäthankalium; durch Chlorbaryum erhält man aus ihr dieses zurück. Die Bildungsgleichung des Tetranitroäthankaliums ist die folgende : $C_2Br_2(NO_2)_4 . K_2O + 2 K_2SO_3 + H_2O = C_2K_2(NO_2)_4 + 2 K_2SO_4 + 2 HBr$; aus letzterem läſst sich nach folgender Gleichung durch Brom unter Hinzufügung von Kali

(1) Ber. 1884, 2601. — (2) Ber. 1884, 2260. — (3) Ber. 1884, 700. — (4) E. und O. Fischer, JB. f. 1878, 479. — (5) Compt. rend. 99, 431; Bull. soc. chim. [2] 41, 282. — (6) JB. f. 1883, 608. — (7) Daselbst.

umgekehrt die Kaliverbindung des Tetranitroäthylenbromürs leicht wieder zurückgewinnen : $C_2K_2(NO_2)_4 + 4Br + H_2O = C_2Br_2(NO_2)_4 . K_2O + 2HBr$. — Derselbe hat Seine (1) Untersuchungen über *Tetranitroäthylenbromür* auch an einer anderen Stelle (2) veröffentlicht.

Nach A. P. N. Franchimont (3) erhält man durch Reduction des *Mononitrodimethylamins* (4) mit Zinkpulver *Dimethylhydrazin*, dessen Siedepunkt Er unter 764 mm Druck zwischen 66 und 68° fand (5). Man operirt im Uebrigen derart, dafs man das Nitrodimethylamin in 50 Thln. Wasser auflöst, 7 bis 8 Thle. Essigsäure hinzufügt und sodann in sehr kleinen Antheilen das Zinkpulver (5 Thle.) in der Weise, dafs nach der jedesmaligen Einwirkung die Flüssigkeit wieder die gewöhnliche Temperatur angenommen hat. Man destillirt nach der Operation und dem Abfiltriren mit Natronlauge und reinigt mittelst der Umwandlung ins salzs. Salz und abermalige Destillation, diesmal mit Kali aus dem Wasserbade. Hiernach würde die *Constitution* des Mononitrodimethylamins der Formel $(CH_3)_2=N-NO_2$, wie auch früher (4) angenommen, entsprechend sein.

J. Kissel (6) studirte das Verhalten des secundären *Isonitropropans* (7) genauer zur Entscheidung der Frage, ob dasselbe eine wahre Nitroverbindung, oder ein Salpetrigsäureester sei. Läfst man darauf in folgender Art Chlorwasserstoff wirken, so erhält man daraus die Verbindung $C_3H_9O_2N . HCl$. Man giefst zu einer durch eine Kältemischung gut abgekühlten Lösung (5 Thln.) des Gases in Aether das gleichfalls abgekühlte Isonitropropan und zwar derart, dafs keine Mischung erfolgt, schmilzt das dazu verwendete Glasrohr zu, läfst es einige Zeit zur Vollendung der sehr heftig werdenden Reaction geschlossen und erwärmt es sodann auf dem Wasserbade bis auf 60 bis 80°. Der

(1) JB. f. 1883, 608. — (2) Bull. soc. chim. [2] 41, 281. — (3) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 3, 427. — (4) JB. f. 1883, 686. — (5) Vgl. JB. f. 1880, 462. — (6) Ber. (Ausz.) 1884, 166; Bull. soc. chim. [2] 42, 319 (Corresp.). — (7) JB. f. 1882, 458.

neue Körper setzt sich sodann in schneeweißen, fettig anzufühlenden Krystallen ab, und zwar aus der ätherischen Schicht, welche sich allmählich im Reactionsproduct von einer wässerigen absondert. Dieselben schmelzen nach dem Umkrystallisiren bei 96°, zersetzen sich mit Kali unter Entstehung von Cyankalium, Ammoniak und auch Oxalsäure, sowie mit Silberoxyd unter Bildung der letzteren nebst Chlorsilber. Hiernach schreibt Kissel der neuen Verbindung die Structurformel $(CHO)_2{=}C{=}NH$. HCl zu.

---

### Nitroverbindungen der aromatischen Reihe.

P. Jannasch (1) erhielt aus Rückständen der Fabrikation von m-Dinitrobenzol durch Ausziehen mit kaltem Benzol (worin jenes leicht löslich ist) und Umkrystallisiren des Ungelösten aus Benzol oder Alkohol leicht gröfsere Mengen von *o-Dinitrobenzol.*

W. Städel (2) berichtete Folgendes über die Structur des bei 60 bis 61° schmelzenden *v-s-Dinitrotoluols* (3). Durch Reduction mit Schwefelammonium erhielt Er ein in gelben Nadeln oder Blättchen krystallisirendes, bei 90 bis 91° schmelzendes *Mononitrotoluidin*, dessen *Benzoylverbindung* prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 167 bis 168° bildete und welches durch salpetrige Säure und Alkohol in o-Nitrotoluol verwandelt wurde. Das gleiche Nitrotoluidin entsteht auch neben einem bei 109° schmelzenden *Isomeren* aus *o-Toluidin* auf die Art, dafs man dasselbe durch Erwärmen mit Phtalsäureanhydrid zunächst in bei 180° schmelzendes *Phtalyl-o-toluidid* verwandelt, dasselbe nitrirt und das Nitroproduct (ein Gemisch zweier Isomeren, von welchen das schwerer lösliche schöne Nadeln vom Schmelzpunkt 232° zeigt) mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° erhitzt. Zur Trennung der so dargestellten isomeren Nitrotoluidine bedient man sich der salzs. Salze, von denen das in Wasser

(1) Götting. wissensch. Ges. Nachr. 1884. — (2) Ann. Chem. 225, 384. — (3) JB. f. 1883, 884.

schwerer lösliche das soeben beschriebene, bei 91 bis 92° schmelzende Nitrotoluidin giebt, während aus dem leichter löslichen das Isomere vom Schmelzpunkt 109° erhalten wurde. Das bei 91° schmelzende *Mononitrotoluidin* überführte Er ferner in o-Nitrotoluol durch salpetrige Säure und Alkohol, während das Isomere in gleicher Art in p-Nitrotoluol überging; hiernach besitzt ersteres die *Structur*formel $C_6H_3CH_{3[1]}NH_{2[2]}NO_{2[6]}$, sowie das entsprechende *v-s-Dinitrotoluol* die entsprechende $C_6H_3CH_{3[1]}NO_{2[2]}NO_{2[6]}$. Dieses Nitrotoluidin scheint mit dem von Bernthsen (1) dargestellten Körper aus flüssigem Dinitrotoluol identisch zu sein, sowie das Isomere (Schmelzpunkt 109°) mit dem von Nölting und Collin (2) erhaltenen (Schmelzpunkt 107°, aus Acet-o-toluidid). — Folgenden Körpern giebt Städel nach obigen und daran sich anschliefsenden Erörterungen folgende Structurformeln : *Trinitrotoluol* (Schmelzpunkt 81 bis 82°) $C_6H_2CH_{3[1]}NO_{2[2]}NO_{2[4]}NO_{2[6]}$, *Dinitrotoluidin* (Schmelzpunkt 168°) $C_6H_2CH_{3[1]}NO_{2[2]}NH_{2[4]}NO_{2[6]}$ und *Mononitrotoluidin* (Schmelzpunkt 109°) $C_6H_3CH_{3[1]}NH_{2[2]}NO_{2[4]}$.

Gegenüber E. Nölting (3), welcher angab, dafs in dem flüssigen Antheil des bei der Nitrirung des Benzylchlorids nach Beilstein und Geitner (4) gewonnenen Products neben etwas Paraderivat nur *o-Mononitrobenzylchlorid* (durch das Oxydationsproduct : o-Nitrobenzoësäure erwiesen) und so gut wie kein Metaderivat enthalten sei — erinnerte M. Abelli (5) daran, dafs Er früher (6) auch *m-Mononitrobenzylchlorid* darin nachgewiesen habe. Auch konnte Er durch erneute Ausführung Seiner früheren Versuche dieses Factum aufrecht erhalten. — Mit Nölting stimmten übrigens Angaben von G. Kumpf (7) überein, welcher letzterer das o-Nitrobenzylchlorid aus dem Rohproduct wirklich darstellte. Zu dem Ende liefs Er das nach dem hauptsächlichen Auskrystallisiren des p-Nitrobenzylchlorids erhaltene Oel einige Zeit stehen, wodurch Er neben den Nadeln

(1) JB. f. 1882, 536. — (2) Dieser JB. : aromatische Amine. — (3) Ber. 1884, 385; Bull. soc. chim. [2] 41, 502. — (4) JB. f. 1866, 590. — (5) Gazz. chim. ital. 14, 233. — (6) JB. f. 1883, 595. — (7) Ber. 1884, 1073.

der Paraverbindung Nester von dicken rhombischen Krystallen erhielt, die nach dem Absaugen und Abpressen, Umkrystallisiren aus Alkohol und Abtrennen der Nadeln von den hauptsächlich ausfallenden Rhomben unter öfterer Wiederholung des Verfahrens die reine Orthoverbindung gaben. Sie ist identisch mit dem von Gabriel und Borgmann (1) erhaltenen *o-Mononitrobenzylchlorid*. Dasselbe liefert durch Kochen mit Jodkalium und Alkohol am Rückflußkühler *o-Mononitrobenzyljodid* $C_6H_4(NO_2)CH_2J$ in rhombischen, bei 75° schmelzenden Blättchen. Das analog gewonnene *p-Mononitrobenzyljodid* krystallisirt aus Alkohol in langen, fast farblosen viereckigen Nadeln, die bei 127° schmelzen und dessen Dämpfe wie die der Orthoverbindung lebhaft zu Thränen reizen.

E. Grevingk (2) berichtete über *Nitroderivate* des *m-Xylols*. Durch Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure (700 g $H_2SO_4$ von 66° Be und 300 g rauchende Salpetersäure von 48° Be) auf den Kohlenwasserstoff (100 g) bei 3 bis 6° erhielt Er neben dem bekannten, bei 93° schmelzenden *Dinitroxylol* (3) noch ein *Isomeres* vom Schmelzpunkt 82°, etwa in 25 Proc. von dem Gemische der beiden. Dieses krystallisirt in schuppenförmigen Blättern; es ist in Alkohol leichter als das bekannte Dinitroxylol löslich und ist hiermit auch davon, wenngleich schwierig, zu trennen. Durch weitere Nitrirung mit Salpeter-Schwefelsäure liefert es das in gleicher Weise auch aus dem bei 93° schmelzenden Körper entstehende *Trinitroxylol* (4) vom Schmelzpunkt 176°, weshalb Er dem neuen Dinitroxylol die Structurformel $C_6H_2CH_{3[1]}NO_{2[2]}CH_{3[3]}NO_{2[4]}$ giebt, ausgehend von den bekannten Isomeren mit der Structurformel $C_6H_2CH_{3[1]}CH_{3[3]}NO_{2[4]}NO_{2[6]}$. Behandelt man das neue Dinitroxylol in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff, so erhält man ein neues (5) *m-Mononitroxylidin* $C_6H_2CH_{3[1]}NO_{2[2]}CH_{3[3]}NH_{2[4]}$, das aus Wasser, wie aus Alkohol oder

(1) JB. f. 1883, 1146 f. — (2) Ber. 1884, 2422; im Ausz. Bull. soc. chim. [2] 43, 335 und 339. — (3) JB. f. 1867, 693, 694. — (4) Daselbst, 695. — (5) Vgl. das bekannte (Schmelzp. 123°) JB. f. 1867, 694.

Ligroïn in goldgelben, bei 78° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Von dem bekannten (aus dem bei 93° schmelzenden Dinitroxylol dargestellten) isomeren Nitroxylidin kann es durch Ligroïn oder heifses Wasser, in welchem dieses fast unlöslich ist, getrennt werden. Auch kann man durch unvollständige Reduction eines Gemisches der isomeren Dinitroxylole, von welchem das bei 93° schmelzende am leichtesten, also zuerst reducirt wird, eine Scheidung herbeiführen. — Das bei 123° schmelzende Nitroxylidin (1) giebt durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid ein bei 159 bis 160° schmelzendes *Acetylderivat* in weifsen Nadeln, während das neue, bei 78° schmelzende *Isomere* ein solches vom Schmelzpunkt 149° liefert; aus ersterem entsteht ferner durch Zinnchlorür und Salzsäure „symmetrisches" *m-Diamido-m-xylol* $C_6H_2CH_{3[1]}CH_{3[3]}NH_{2[4]}NH_{2[6]}$, eine durch Sublimation in weifsen, bei 104° schmelzenden Krystallen zu erhaltende Base. Die Reduction des bei 78° schmelzenden Nitroxylidins resp. des entsprechenden Dinitroxylols (Schmelzpunkt 82°) kann nicht einfach durch Zinnchlorür vorgenommen werden; man mufs Zinn und Salzsäure verwenden und im Uebrigen derart verfahren, dafs man das salzs. Salz durch Natriumdicarbonat zersetzt, die Base durch alkoholfreien Aether ausschüttelt, aus dieser Lösung wieder durch trockenes Salzsäuregas ausfällt und das sorgfältig über Schwefelsäure sowie Natronkalk getrocknete Salz mit überschüssiger Soda vermischt im Wasserstoffstrom auf einem Verbrennungsofen mit sehr kleiner Flamme destillirt. Das übergehende Oel erstarrt nach einiger Zeit unter dem Exsiccator, wonach es abzupressen und aus Ligroïn umzukrystallisiren ist. — Auch das oben erwähnte Trinitroxylol (Schmelzpunkt 177°) wurde, und zwar durch Zinnchlorür und Salzsäure, reducirt und konnte die freie Base: *Triamidoxylol* durch Sublimation rein, in weifsen Nadeln, erhalten werden. Diese bräunten sich etwas an der Luft, schmolzen nicht bis 140° und zersetzten sich völlig zwischen 140 und 150°. — Durch Nitrirung des *m-Xylidins* $C_6H_3CH_{3[1]}CH_{3[3]}NH_{2[4]}$ mit Salpeter-

(1) JB. f. 1867, 694.

Schwefelsäure in einer Kältemischung bei 0° erhielt Er ein Gemenge des bekannten (1) Nitroxylidins (Schmelzpunkt 123°) und des oben besprochenen neuen Isomeren (Schmelzpunkt 78°). Beide Nitroxylidine führte Er auch nach folgender Methode in Nitroxylole über. Concentrirte Schwefelsäure (2 Mol. $H_2SO_4$ auf 1 Mol. Nitroxylidin) wird in etwa das doppelte Volum Alkohol gegossen und nach dem Abkühlen des Gemisches zu einer Lösung von Aethylnitrit (etwa das $2^1/_2$fache der theoretischen Menge) in absolutem Alkohol gebracht. Man kühlt auf 0° ab, fügt das fein zerriebene Nitroxylidin hinzu, kocht nach einiger Zeit auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Stickstoffentbindung, destillirt den Alkohol möglichst ab und treibt das Nitroxylol mit Wasserdampf über. Dieses wird dann in üblicher Weise durch Salzsäure und Natronlauge gereinigt, in Aether gelöst, getrocknet und fractionirt. Aus dem bei 123° schmelzenden Nitroxylidin erhielt Er auf diese Weise das von Tawilderow (2) sowie Harmsen (3) erhaltene *α-Mononitro-m-xylol* $C_6H_3CH_{3[1]}CH_{3[3]}NO_{2[4]}$; das Nitroxylidin vom Schmelzpunkt 78° gab dagegen ein bei 225° (unter 744 mm) siedendes *Mononitro-m-xylol*, dem die Constitutionsformel $C_6H_3CH_{3[1]}NO_{2[2]}CH_{3[3]}$ zukommen muſs. Jenes Nitro-m-xylol (1, 3, 4) gab bei der Reaction das „unsymmetrische" m-Xylidin vom Siedepunkte 215°, identisch mit dem von Hofmann (4) sowie Schmitz (5) beschriebenen Körper *(α-m-Xylidin)*, während das „benachbarte" Nitro-m-xylol ein bei 214,5° siedendes m-Xylidin ergab, welches von Ihm mit dem *β-m-Xylidin* von Schmitz (6) identisch erklärt wird.

B. Priebs (7) hat Seine (8) Untersuchungen über *Phenylnitroäthylen (Mononitrostyrol)* und *Phenylnitropropylen* überaus ausführlich mitgetheilt. Indem im Uebrigen auf die Abhandlung verwiesen werden muſs, sei hier nur das Bemerkenswertheste daraus hervorgehoben. Durch Oxydation von Phe-

(1) JB. f. 1867, 694. — (2) JB. f. 1870, 588 f. — (3) JB. f. 1880, 921 f. (4) JB. f. 1876, 706. — (5) JB. f. 1878, 795. — (6) Daselbst, 796. — (7) Ann. Chem. 225, 319 bis 364. — (8) JB. f. 1883, 968.

nylnitroäthylen, dessen Darstellung analog dem unten beschriebenen Phenylnitropropylen, indefs bei 160° geschieht, mit Chromsäuremischung entsteht Benzoësäure, beim Erhitzen mit Wasser auf 100° Benzalaldehyd, mit verdünnter Schwefelsäure auf 85° ebenfalls Benzalaldehyd, nachweislich neben Hydroxylamin; durch Erwärmen mit rauchender Chlorwasserstoffsäure im Rohr während 8 bis 12 Stunden tritt eine Spaltung ein in *Phenylchloressigsäure* (1) und Hydroxylamin : $C_6H_5$-CH=CHNO$_2$ + HCl + $H_2O$ = $C_6H_5$-CHCl-COOH + $NH_2OH$. Läfst man Krystalle von Phenylnitroäthylen längere Zeit am Lichte liegen, so polymerisiren sie sich zu einer weifsen undurchsichtigen glanzlosen, völlig geruchlosen Substanz, die in Alkohol schwieriger als die ursprüngliche Verbindung löslich ist und aus demselben in atlasglänzenden weifsen rhombischen Blättchen oder Nadeln krystallisirt. Dieselben schmelzen nicht momentan, sondern zwischen 172 und 180°; in Natronlauge sind sie löslich (2). — *Phenylnitroäthylendibromid* $C_6H_5$-CBrH-CBrHNO$_2$ bereitet man durch Einwirkung von Brom auf Phenylnitroäthylen in Schwefelkohlenstofflösung derart, dafs man die gemischten Lösungen etwa 12 Stunden hindurch stehen läfst. Es erscheint in grofsen glasglänzenden monoklinen Krystallen, die man nach dem Umkrystallisiren aus Petroleumäther oft in nadelförmigen Formen erhält, die bei 86° schmelzen. Nach Lüdecke sind es Combinationen von 0 P mit ∞ P, ∞ P ∞ und P ∞ mit dem Axenverhältnifs : a : b : c = 1,2568 : 1 : 1,3960; $\beta$ = 83°54'. Die optische Axenebene ist parallel ∞ P ∞. Läfst man auf dieses Dibromid kalte Sodalösung oder besser Natronlauge wirken derart, dafs man es feingepulvert mit wenig Alkohol anfeuchtet, mit 10 procentiger Natronlauge übergiefst, sowie anhaltend und tüchtig durchschüttelt, so erhält man *Phenylbromnitroäthylen* $C_6H_5$-CBr=CHNO$_2$. Zur Gewinnung filtrirt man die hierbei entstandene gelbe Krystallmasse ab und krystallisirt nach dem Auswaschen aus heifsem Petroleumäther um, wonach man den

(1) JB. f. 1869, 570. — (2) Vgl. Blyth und Hofmann, isomeres Nitrostyrol, Ann. Chem. Pharm. 53, 316.

Körper in goldgelben, in der Flüssigkeit schön irisirenden Nadeln oder Blättchen gewinnt, die bei 67 bis 68° schmelzen und einen an Heu erinnernden Geruch zeigen. — *Phenylnitroäthylendichlorid* $C_6H_5$–CHCl–CHClNO$_2$ entsteht aus Phenylnitroäthylen durch Einleiten von Chlor in die Chloroformlösung desselben. Man erhält nach Verdunsten des Lösungsmittels zunächst ein Oel, welches nach längerem Stehen grofse farblose glänzende Krystalle der reinen Verbindung absetzt, welche beim versuchten Umkrystallisiren wieder als Oel ausfallen. Die Krystalle schmelzen bei 30°; mit Wasserdämpfen sind sie flüchtig. Aus diesem Dichlorid stellt man auf gleiche Weise wie aus dem obigen Dibromid *Phenylchlornitroäthylen* $C_6H_5$–CCl=CHNO$_2$ dar, einen in eigenthümlichen Blättchen oder Tafeln krystallisirenden, bei 48 bis 49° schmelzenden Körper, der in Wasser nicht, in anderen Mitteln jedoch wie in Alkalilauge löslich ist. — Nitrirt man das Phenylnitroäthylen mit rother rauchender Salpetersäure in der anzugebenden Weise, so erhält man zwei isomere Nitroproducte. Zur Darstellung von *p-Mononitrophenylnitroäthylen* $C_6H_4[(CH=CHNO_2)_{[1]}, NO_{2[4]}]$ trägt man 5 g Phenylnitroäthylen allmählich in 40 g rothe rauchende, durch eine Kältemischung abgekühlte Salpetersäure ein, läfst einige Zeit danach in der Mischung stehen, giefst, wenn die Menge der sich abscheidenden gelben Krystalle sich nicht mehr vermehrt, in kaltes Wasser, kocht die ausgefällte und getrocknete Masse mit möglichst wenig Alkohol aus (zur Entfernung von ein wenig Orthoderivat) und krystallisirt aus dem gleichen Mittel um. Die Verbindung ist identisch mit dem von Friedländer und Mähly (1) beschriebenen *Dinitrostyrol*. Mit Brom in Schwefelkohlenstoff vereinigt es sich zu *p-Mononitrophenylnitroäthylendibromid* $C_6H_4[(-CHBr-CHBrNO_2)_{[1]}, NO_{2[4]}]$. Zur Darstellung läfst man bei gewöhnlicher Temperatur 12 Stunden hindurch stehen und krystallisirt später die ausfallenden Krystalle derart um, dafs man sie in möglichst wenig heifsem Benzol löst und die Lösung mit heifsem Petroleumäther bis zur Fällung versetzt. Man erhält dadurch

(1) JB. f. 1883, 1184 f.

farblose glänzende Blättchen. — Das mit obigem Product isomere *o-Mononitrophenylnitroäthylen* entsteht auf gleiche Weise wie das Paraderivat, nur mit dem Unterschiede, daſs man bei etwas erhöhter Temperatur (20 bis 30°) arbeitet. Von dem Paraderivat, welches sich aus dem Rohproduct zunächst der Hauptsache nach abscheidet, trennt man es derart, daſs man die durch Eingieſsen des Flüssigen in kaltes Wasser erhaltenen gelben Flocken mit zur Lösung unzureichenden Mengen verdünnten Alkohols ($^2/_3$ Alkohol + $^1/_3$ Wasser), in welchem ersteres sehr schwer löslich ist, wiederholt auskocht. Das reine o-Nitrophenylnitroäthylen krystallisirt sodann in gelben gekrümmten, mit Wasserdämpfen flüchtigen Nadeln, die bei 106 bis 107° schmelzen und am Lichte sich bräunen. Durch Permanganat geht es (analog dem Paraderivat in p-Nitrobenzoësäure) in o-Nitrobenzoësäure über. Das dem obigen Isomeren analog erhaltene *o-Mononitrophenylnitroäthylendibromid* $C_6H_4[(-CHBr-CHBrNO_2)_{(1)}, NO_{2(2)}]$ zeigt weiſse, in Petroleumäther sehr schwer, leicht in heiſsem Eisessig, in Benzol und Chloroform lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 90 bis 90,5°. — Zur Darstellung von *Phenylnitropropylen* erhitzt man 25 g einer Mischung von Benzaldehyd (1 Mol.) und Nitroäthan (1 Mol.), dem 1,5 g Chlorzink hinzugefügt wurde, 6 Stunden hindurch auf 130 bis 140° (Ausbeute nicht mehr als 25 Proc.). Nach der Reinigung (nebenbei entsteht Benzamid) aus Petroleumäther zeigt es gelbe glänzende Nadeln oder rhombische Prismen mit schiefer Endfläche vom Schmelzpunkt 64°. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig; durch Chromsäure entsteht aus ihm Benzoësäure, beim Kochen mit Alkalien Benzaldehyd. Im Gegensatz zu Phenylnitroäthylen (oben) werden durch Salzsäure glatte Spaltungsproducte nicht erhalten. Das daraus dem Aethylenderivat völlig analog gewonnene *Phenylnitropropylendibromid* $C_6H_5-CHBr-CBrNO_2-CH_3$ bildet aus Petroleumäther weiſse Krystalle resp. durchsichtige glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 77 bis 78,5°; durch Natronlauge, selbst auf dem Wasserbade, wird es nicht angegriffen. — Nitrirt man das Phenylnitropropylen in der oben für Phenylnitroäthylen angegebenen Weise, mit dem Unterschiede, daſs man die Temperatur auf

20 bis 25° erhält, so entstehen isomere Nitrophenylnitropropylene, von denen das Paraderivat am schwierigsten löslich ist und die man daher durch fractionirtes Auskochen mit verdünntem Alkohol und Fällen der alkoholischen Mutterlauge mit Wasser trennen resp. rein erhalten kann. *p-Mononitrophenylnitropropylen* $C_6H_4[(-CH=CNO_2-CH_3)_{[1]}, NO_{2[4]}]$ erscheint in gelben, bei 114 bis 115° schmelzenden Nadeln, die durch Oxydation mit alkalischem Permanganat in p-Nitrobenzoësäure übergehen; das isomere *o-Mononitrophenylnitropropylen* $C_6H_4[(-CH=CNO_2-CH_3)_{[1]}, NO_{2[2]}]$, aus dem leichter löslichen Antheile des Reactionsproducts gewonnen, zeigt hellgelbe Blättchen oder Täfelchen vom Schmelzpunkt 76 bis 77°; diese gehen durch Oxydation mit Permanganat in o-Nitrobenzoësäure über.

Das in diesem Bericht : aromatische Säuren (Phenylisocrotonsäure gegen Salpetersäure) von H. Erdmann beschriebene *Phenylmononitroäthylen* $C_6H_5-CH=CH(NO_2)$ erhielt Derselbe (1) auch nach einer kurzen Mittheilung durch Einleiten von salpetriger Säure in eine absolut-ätherische Lösung von *Zimmtsäure* und spätere Destillation mit Wasserdampf. — Die Homologen der Zimmtsäure verhalten sich analog.

---

### Amine der Fettreihe.

G. H. Baily (2) stellte *vanadins. Salze* einiger *Amine der Fettreihe* dar, indem Er Vanadinsäure in kleinen Portionen der Lösung der Amine unter Abkühlung zusetzte, bei der Bereitung der *Ortho-*, *Pyro-* und *Metasalze* ohne, bei der Darstellung der *sauren Salze* jedoch mit Zusatz eines Oxydationsmittels, da sonst ein Theil der Säure reducirt wird. Die im Vacuum in der Kälte über Schwefelsäure verdunsteten Lösungen krystallisirten. Ortho- und Pyrovanadate ließen sich nicht isoliren, wohl aber die Metasalze

(1) Chem. Centr. 1884, 809 (Ausz.). — (2) Chem. Soc. J. 45, 690.

und die sauren Vanadate. Die aus gleichen Molekülen Amin und Vanadinsäure entstehenden Metasalze sind bei den Monoaminen ganz weifs, werden aber am Sonnenlicht oberflächlich dunkel. Keines der krystallisirten Metavanadate enthält Wasser. Das *Methylaminsalz*, $N(CH_3)H_3VO_3$, das *Aethylaminsalz*, $N(C_2H_5)H_3VO_3$, das *Dimethylaminsalz*, $N(CH_3)_2H_2VO_3$, das *Tetraäthylammoniumsalz*, $N(C_2H_5)_4VO_3$ und das *Tetramethylammoniumsalz*, $N(CH_3)_4VO_3$, liefsen sich in obiger Weise darstellen, das *Trimethylaminsalz* dagegen nicht. Die sauren vanadins. Salze scheiden sich in schönen rothen, wasserhaltigen, monosymmetrischen Krystallen aus, die im Aussehen dem Kaliumdichromat sehr ähneln und an der Luft das Wasser theilweise abgeben. *Zweidrittelsaures Methylaminvanadat*, $2[N(CH_3)H_3]_2O . 3V_2O_5 . 3H_2O$, *zweidrittelsaures Dimethylaminvanadat*, $2[N(CH_3)_2H_2]_2O . 3V_2O_5 . 4H_2O$, *dreifünftelsaures Trimethylaminvanadat*, $3[N(CH_3)_3H]_2O . 5V_2O_5 . 7H_2O$, und *zweidrittelsaures Aethylaminvanadat*, $2[N(C_2H_5)H_3]_2O . 3V_2O_5 . 3H_2O$, wurden analysirt. Das Krystallwasser liefs sich durch Erhitzen der sauren Salze auf 100° bestimmen. Die Metavanadate der Amine sind viel löslicher als das Ammoniummetavanadat, dem sie sonst in Eigenschaften und Reactionen gleichen. Mit der Vermehrung der Zahl der Alkyle in den Aminen nimmt die Beständigkeit der Metasalze ab. Die Salze mit Aethylgruppen sind nicht weniger beständig als die entsprechenden mit Methylgruppen.

A. Pinner (1) hat Seine (2) Untersuchung über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die *Amidine* fortgesetzt. Das schon beschriebene (2) *Diacetylformamidin* wird beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Acetamid zersetzt, welches letztere sich auch bei längerem Erhitzen des Körpers auf 150° durch den Geruch zu erkennen giebt. Die saure Mutterlauge vom Umkrystallisiren des Diacetylformamidins scheidet beim Versetzen mit Alkali einen krystallinischen, aus heifsem Wasser in harten, glasglänzenden Prismen krystallisirenden, sehr schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser löslichen und bei 224°

(1) Ber. 1884, 171. — (2) JB. f. 1883, 625.

schmelzenden Körper aus, dessen Analyse zur Formel $C_8H_{11}N_3O_3$ stimmte. Derselbe entsteht nach der Gleichung : 2 CH≡[=NH, -$NH_2$] + 2 $(C_2H_3O)_2O$ = $C_8H_{11}N_3O_3$ + $C_2H_3ONH_2$ + $H_2O$. Er ist das *Triacetylderivat* einer Verbindung $C_2H_5N_3$, welche aus zwei Formamidin-Molekülen durch Abspaltung von Ammoniak und Condensation entsteht und der Pinner den Namen *Formamidil* beilegt. — Derselbe liefs ferner in der bekannten Weise (1) Essigsäureanhydrid und essigs. Natrium auf salzs. *Acetamidin* einwirken. Nach dem Abfiltriren des Kochsalzes wurde in verdünnte Natronlauge gegossen, die ausgeschiedene und nach 24 Stunden abfiltrirte Krystallmasse wiederholt aus Wasser umkrystallisirt, worin sie zum gröfseren Theile, und zwar ziemlich schwer in der Kälte, leicht in der Hitze, löslich war. Der in Wasser lösliche Theil bildet kleine, zu Warzen vereinigte Prismen von der Formel $C_8H_{11}N_3O . 2 H_2O$, welche beim Stehen über Schwefelsäure ihr Krystallwasser verlieren, bei 100° langsam verdunsten und bei 185° schmelzen. Alkohol löst den Körper sehr leicht. Derselbe ist eine Base, die sich sehr leicht in verdünnten Säuren löst und ein leicht lösliches, unter Zersetzung schmelzendes *Platinsalz* giebt. Beim Trocknen bei 100° verflüchtigt sich neben dem Wasser auch ein kleiner Theil der Substanz selbst. Für die Bildung des Körpers stellt Pinner die Gleichung 2 $CH_3C$≡[=NH, -$NH_2$] + 2 $C_4H_6O_3$ = $C_8H_{11}N_3O$ + $C_2H_3ONH_2$ + 2 $H_2O$ + $C_2H_4O_2$ auf und giebt ihm den Namen *Anhydrodiacetylacetamidil* (siehe unten). Das oben erwähnte, in Wasser unlösliche Product löst sich ziemlich schwer in kaltem, leicht in heifsem Alkohol, sehr leicht in verdünnten Säuren. Es krystallisirt in schönen, stark seideglänzenden, bei 253° schmelzenden Nadeln. Das *Platindoppelsalz* dieser Base ist leicht löslich und krystallisirt in gelben Nadeln. Die Formel der Base ist $C_6H_8N_2O$. Dieselbe entsteht nach der Gleichung : $CH_3C$≡[=NH, -$NH_2$] + $C_4H_6O_3$ = $C_6H_8N_2O$ + 2 $H_2O$; sie erhält den Namen *Anhydrodiacetylacetamidin* (siehe unten). — Durch Kochen von salzs. *Capron*-

(1) JB. f. 1883, 625.

*amidin* mit essigs. Natrium und Essigsäureanhydrid, Filtriren und Verdünnen mit Wasser wurde ein aus Essigsäure und *Capronitril*, $C_6H_{11}N$, bestehendes Oel erhalten. Der Aetherauszug der vom Oel getrennten und sodann alkalisch gemachten Lösung hinterliefs beim Verdunsten in grofsen glänzenden, bei 96° schmelzenden Blättern krystallisirendes *Capronamid*. — Während beim Acetamidin und Propionamidin (1) aus je 2 Mol. Amidin, 1 Mol. Ammoniak abgespalten wird, giebt 1 Mol. Capronamidin $C_5H_{11}C\equiv[=NH, -NH_2]$, 1 Mol. Ammoniak ab. Die in dieser Weise aus Acet- und Propionamidin zunächst entstehenden Producte (*Amidile*) von der wahrscheinlichen Formel $RC\equiv[=NH, -N=, NH_2-]\equiv CR$ werden im weiteren Verlaufe der Reaction acetylirt und sodann anhydrisirt. Die aus Acetamidin in geringerer Menge erhaltene Verbindung $C_6H_8N_2O$ erhielt den Namen Anhydrodiacetylacetamidin, weil sie wahrscheinlich aus dem Diacetylacetamidin durch Wasserabspaltung entsteht; sie hat wahrscheinlich die Formel $CH_3C\equiv[=NC(CH_3)=CHCONH-]$. Der aus Acetamidin als Hauptproduct erhaltene Körper $C_8H_{11}N_3O$ erhielt den Namen Anhydrodiacetylacetamidil, weil er durch Anhydrisirung aus dem Diacetylderivat des *Acetamidils*, $CH_3C(NH, NH_2)NH_3$, entsteht; wahrscheinlich hat er die Constitution : $CH_3C\equiv[=NC(CH_3)=CHCONH-C(CH_3)=N-]$. Die Base $C_8H_{13}N_3$ (1) aus Propionamidin entsteht durch Wasserabspaltung aus dem Monoacetylderivate des Propionamidils nach der Gleichung : $C_2H_5C\equiv[=NCOCH_3, -N=C(NH_2)C_2H_5] = C_2H_5C\equiv[=N-C(CH_3)=N-C(C_2H_5)=N-] + H_2O$. — Zum Schlusse macht Pinner noch einige Bemerkungen über die *salzs. Amidine*. Das *salzs. Acetamidin* krystallisirt in schönen, grofsen, durchsichtigen, glänzenden, bei 164 bis 165° schmelzenden Prismen. Das *Platindoppelsalz*, $(CH_3CN_2H_3 . HCl)_2 . PtCl_4$, bildet ziemlich leicht lösliche gelbrothe Prismen und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung von Ammoniumplatinchlorid. *Salzs. Propionamidin*, $C_3H_8N_2 . HCl$, stellt leicht zerfliefsliche lange breite, bei 129° schmelzende, in feuchtem Zustande sehr

(1) JB. f. 1883, 626.

leicht schmelzende, leicht in Alkohol, nicht in Aether lösliche Nadeln vor. Das *Chloroplatinat*, $(C_3H_8N_2.HCl)_2.PtCl_4$, bildet gelbrothe, bei 199 bis 200° unter langsamer Zersetzung schmelzende, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Krystalle. *Salzs. Capronamidin*, $C_6H_{14}N_2.HCl$, stellt grofse, etwas zerfliefsliche, bei 106 bis 107° schmelzende, leicht in Alkohol lösliche Blätter vor. Sein *Platindoppelsalz* (wasserfrei) bildet gelbe bis gelbrothe, schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser lösliche Blätter, die unter heifsem Wasser zwar, dagegen im trockenen Zustande erst bei 199° unter starkem Aufschäumen schmelzen. *Salzs. Capronimidoäther* erstarrt unter 0° und schmilzt bei gewöhnlicher Temperatur. Mit Natronlauge erhält man daraus den freien *Aether*, $C_5H_{11}C\equiv[=NH, -OC_2H_5]$, als eigenthümlich riechende, in Wasser wenig lösliche, bei 168° siedende Flüssigkeit.

Derselbe (1) erhielt durch Einwirkung von *Acetessigäther* auf *Amidine* basische Verbindungen von der allgemeinen Formel $RC\equiv[=N-C_4H_5O=N-]$ und der wahrscheinlichen Constitutionsformel $RC\equiv[=N-CO-CH_2-C(CH_3)=N-]$, neben Alkohol und Wasser. Phosphorpentachlorid führt dieselben in Derivate einer Grundsubstanz $CH\equiv[=N-CH=CH-CH=N-]$ über. — Beim Versetzen von *salzs. Benzamidin* mit der berechneten Menge Acetessigäther und darauf in kleinen Antheilen mit der zum Zersetzen des Amidinsalzes nöthigen Menge 10 procentiger Natronlauge entsteht eine fast klare Lösung, aus der beim Stehen bald glänzende Prismen sich ausscheiden. Die nach 1 bis 2 Tagen abfiltrirten und mit Wasser gewaschenen Krystalle erwiesen sich als rein. Der Schmelzpunkt ist 215,5 bis 216°, die Zusammensetzung $C_{11}H_{10}N_2O$. Die Krystalle lösen sich sehr schwer in Wasser, schwer in Aether, sehr leicht in Säuren und geben ein sehr schwer lösliches *Platindoppelsalz*, $(C_{11}H_{10}N_2O.HCl)_2.PtCl_4.2H_2O$. Ein aus der Verbindung $C_{11}H_{10}N_2O$ mit Hülfe von Phosphorpentachlorid (1 Mol.) in der Wärme entstehendes *Chlorid*, $C_{11}H_9N_2Cl$, ist durch Wasser fällbar und kry-

(1) Ber. 1884, 2519.

stallisirt aus Aether in prachtvollen, durchsichtigen, rhombischen Platten vom Schmelzpunkte 71°. Seine Constitution ist wahrscheinlich $C_6H_5C\equiv[=N-CCl=CH-C(CH_3)=N-]$. — *Acetamidin* giebt bei obiger Behandlung keine Krystalle; solche resultiren aber, wenn man die Lösung vorsichtig verdampft, den Rückstand mit absolutem Alkohol auszieht, den Extract verdampft und dessen Rückstand in Benzol löst. Die sich daraus ausscheidenden langen, seideglänzenden, ziemlich leicht in Wasser, wenig in Aether löslichen Nadeln haben die Zusammensetzung $C_6H_8N_2O$.

*Salzs. Formamidin*, $CH\equiv[=NH-NH_2]\,.HCl$, entwickelt zufolge einer Angabe Desselben (1) beim Kochen seiner Lösung in Alkohol grofse Mengen Ammoniak. Die im Vacuum verdampfte Flüssigkeit krystallisirte nicht, der Aetherauszug derselben hinterliefs einen Rückstand, der mit Platinchlorid Ammoniumplatinchlorid und bei mehrtägigem Stehen metallisches Platin abschied, also neben Ammoniaksalz eine reducirende Substanz enthielt.

Derselbe (2) hat die Einwirkung von *Diäthylamin* (2 Mol.) auf *salzs. Formimidoäthyläther*, $CH(NH)OC_2H_5$, (1 Mol.) weiter (3) studirt. Als das alkoholische Gemisch diesmal mehrere Wochen kalt gestanden hatte, wurde der Alkohol und der Diäthylaminüberschufs abdestillirt. Dabei liefs sich im Destillate Ammoniak nachweisen. Der Destillationsrückstand ergab aufser salzs. Diäthylamin, welches beim Erkalten herauskrystallisirte, durch Versetzen mit Aether (2 Vol.) und starkes Kühlen ein Gemisch von jenem, dünne Blätter bildenden Salze mit compacten, glasglänzenden, durchsichtigen Prismen, die durch Abschlämmen mit einem Gemisch von 1 Thl. Alkohol und 3 Thln. Aether von den leichten Blättern getrennt werden konnten. Die sehr hygroskopischen, sehr leicht in Alkohol löslichen und bei 125° schmelzenden Prismen stellen das *salzs. Salz* des *unsymmetrischen Diäthylformamidins*, $CH\equiv[=NH,$

(1) Ber. 1884, 181. — (2) Ber. 1884, 179. — (3) JB. f. 1883, 480.

-$N(C_2H_5)_2]$ . HCl, vor. Das *Chloroplatinat* (wasserfrei) desselben besteht aus gelbrothen, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslichen, bei 208 bis 209° schmelzenden Prismen. Die Mutterlauge vom salzs. Diäthylformamidin gab nach Verjagen des Aethers, Eindampfen im Vacuum und Aufnehmen mit Wasser auf Zusatz von Platinchlorid das *Chloroplatinat*, $(C_{10}H_{21}N_3 . HCl)_2$. $PtCl_4$, der *Base* $C_{10}H_{21}N_3$ (1). Dasselbe läfst sich aus Wasser umkrystallisiren und schmilzt bei 153°. Bei längerem Kochen mit Wasser zersetzt es sich unter Bildung von Ammoniumplatinchlorid. Das Salz löst sich schwer in kaltem, leicht in siedendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten in langen spiefsigen, büschelförmig vereinigten, flachen Prismen aus. Dafs bei den früheren Versuchen Diäthylformidin nicht erhalten wurde, führt Derselbe darauf zurück, dafs damals zu lange erhitzt wurde, denn bei einigem Kochen einer alkoholischen Lösung von salzs. Diäthylformamidin entwickelt sich langsam Ammoniak, es findet also dabei eine Zersetzung statt.

L. Berend (2) hat neue *Alkine* (3) dargestellt. *Tetramethylallylalkin*, $C_3H_5(OH)(CH_3)_4N_2$, entsteht beim Erhitzen von symmetrischem *Dichlorhydrin* (1 Mol.) mit wasserfreiem *Dimethylamin* (2 Mol.) auf 60° im geschlossenen Rohre. Zur Isolirung der Base aus dem weifsen krystallinischen Reactionsproducte schüttelt man dieses in alkalischer wässeriger Lösung mit Chloroform aus und läfst letzteres verdunsten. Es hinterbleibt alsdann die Base als sehr leicht in Wasser lösliches, zwischen 170 und 185° unter theilweiser Zersetzung siedendes Oel. Das in Wasser mäfsig lösliche *Chloroplatinat* bildet prachtvolle, gelbe, silberschimmernde Blättchen. Das durch Zusatz von Benzoylchlorid zur ätherischen Lösung der Base gewonnene *Benzoylalkeïn* der letzteren liefert ein in schönen, flachen, orangerothen, in Wasser sehr schwer löslichen Tafeln krystallisirendes *Platindoppelsalz*, $C_{14}H_{22}O_2N_2 . 2 HCl . PtCl_4$, welches in schwach salzsäurehaltigem Wasser leichter löslich ist. — *Tetraäthylallyl-*

(1) JB. f. 1883, 480. — (2) Ber. 1884, 510. — (3) Vgl. Ladenburg, JB. f. 1881, 946; f. 1882, 1097 f.

*alkin*, $C_3H_5(OH)(C_2H_5)_4N_2$, entsteht aus *Diäthylamin* (2 Mol.) und symmetrischem Dichlorhydrin (1 Mol.) beim Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 100°. Man entzieht der wässerigen alkalisch gemachten Lösung des Reactionsproductes die Base durch Aether. Dieselbe bildet eine bei 234,5° siedende, farblose, lichtbrechende Flüssigkeit vom spec. Gewichte 0,9002 (bezogen auf Wasser von 4°). Die Base ist identisch mit dem von Reboul (1) aus *Epichlorhydrin* und Diäthylamin gewonnenen *Hydrooxyallyltetraäthyldiamin*, für welches allerdings der etwas abweichende Siedepunkt 236 bis 238° angegeben wurde. Das *Platindoppelsalz* löst sich leicht in Wasser und krystallisirt in zolllangen derben Prismen. Das *Goldchloriddoppelsalz* wird aus concentrirter wässeriger Lösung in feinen Nadeln erhalten. Das wie bei der vorigen Base erhaltene *Benzoylalkeïnplatinchlorid* stellt ein feines, orangegelbes, in stark salzsäurehaltigem Wasser lösliches Pulver vor. — Das aus *unsymmetrischem Dichlorhydrin* und Diäthylamin entstehende Alkin liefs sich auch im luftverdünnten Raume nicht unzersetzt destilliren. Es wurde daher aus einer bei 210 bis 220° übergegangenen Fraction das Goldchloriddoppelsalz abgeschieden. Dies bildet in Wasser schwer lösliche, sich bald trübende Blättchen von der Formel $C_{11}H_{28}ON_2 . Au_2Cl_8$. Das *Benzoylalkeïnplatinchlorid* dieser Base krystallisirt in schönen orangerothen Nädelchen und löst sich viel leichter in Wasser und Salzsäure als die entsprechende Verbindung der vorigen Base. — *Trimethylendiäthylalkin*, $C_7H_{17}NO$, wurde mit Hülfe von Trimethylenchlorhydrin bereitet. Es ist eine farblose, stark lichtbrechende, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit vom spec. Gewichte 0,9199 (bezogen auf Wasser von 4°) und vom Siedepunkte 189,5°. Das *Platindoppelsalz* bildet in Wasser sehr leicht lösliche, orangerothe Prismen. Das *Goldsalz* krystallisirt aus concentrirter Salzsäure in Blättchen. Das *pikrins. Salz* stellt schöne, leicht lösliche, lange Nadeln vor. Das *Benzoyl-*

(1) JB. f. 1883, 641.

*alkeïnplatinchlorid* bildet rothgelbe, in salzsäurehaltigem Wasser sich langsam lösende Nadeln.

*Acidamine* nennt R. Engel (1) eine von Ihm entdeckte *neue Klasse stickstoffhaltiger Körper*, deren einen Repräsentanten, das *Lactamin*, $CH_3$–CH=[–$NH_3$–COO–], Er darstellte und beschrieb. Dasselbe leitet sich vom *äthylidenmilchs. Ammonium*, $CH_3$–CHOH–$COONH_4$, durch Austritt des alkoholischen Hydroxyls mit einem Wasserstoffatome des Ammoniums als Wasser entstanden, ab und ist das dritte Isomere zum Alanin, $CH_3$–CH($NH_2$)–COOH und Lactamid, $CH_3$–CH(OH)–$CONH_2$. Während das milchs. Ammonium beim Erhitzen in völlig neutralem Zustande auf 125 bis 135° sich gröſstentheils in Lactamid verwandelt, liefert es bei sehr langem Erhitzen (19 Tage) auf 95 bis 105° das *Aethyliden-Lactamin* in Form eines nicht krystallisirenden Syrups, der sich nicht destilliren läſst, sondern sich bei etwa 200° zersetzt. Mit Wasser giebt dieser Körper sofort milchs. Ammonium, mit Platinchlorid Ammoniumplatinchlorid.

Zufolge E. Spiegler (2) hat bei den *Ketonen der Fettreihe* die Gröſse der Kohlenwasserstoffkette auf die Reactionsfähigkeit des Ketonsauerstoffes mit *Hydroxylamin* (3) nur insofern einen Einfluſs, als bei den hochmolekularen die Reaction etwas langsamer verläuft. Spiegler stellte nach obiger Methode aus *Methylnonylketon*, ($CH_3$)CO($C_9H_{19}$), *Myriston*, ($C_{13}H_{27}$)CO($C_{13}H_{27}$), und *Stearon*, ($C_{17}H_{35}$)CO($C_{17}H_{35}$), die entsprechenden Isonitrokörper *(Acetoxime)* dar. *Methylnonylacetoxim*, ($CH_3$)CNOH($C_9H_{19}$), wurde durch mehrtägiges Erhitzen von Methylnonylketon in alkoholischer Lösung mit überschüssigem salzs. Hydroxylamin und kohlens. Natrium auf dem Wasserbade, Verjagen des Alkohols, Versetzen des Rückstandes mit Wasser, Ausziehen mit Aether und Verdunstenlassen des letzteren dargestellt. Das erhaltene gelbe Oel erstarrte nach mehreren Tagen im Vacuum zu langen feinen Nadeln, die aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Die erhaltenen weiſsen, lebhaft glänzen-

(1) Compt. rend. 98, 574. — (2) Monatsh. Chem. 5, 241; Ber. 1884, 1574. — (3) Vgl. Meyer und Janny, JB. f. 1882, 756 ff. (Acetoxime).

den Krystalle schmolzen bei 42°. *Myristoxim*, $(C_{13}H_{27})CNOH(C_{13}H_{27})$, bildet bei gleicher Darstellungsmethode einen weifsen, bei 51° schmelzenden, amorphen Körper, der in Alkalien schwer löslich ist. — *Stearoxim*, $C_{35}H_{71}NO$, ist ein amorpher, dem Stearin im Aussehen ähnelnder, bei 62 bis 63° schmelzender Körper.

Die im käuflichen *Methylamin* enthaltenen fremden *Basen* isolirte A. Müller (1). Das Methylamin (von dem 5 ccm 2,0 bis 2,2 g $H_2SO_4$ neutralisirten) wurde zur Gewinnung der flüchtigen Basen mit Kalilauge von 50° Be. versetzt und das Gas in verdünnte Salzsäure geleitet. Dabei wird ab und zu erwärmt, wenn die Gasentwicklung in Folge der eintretenden Abkühlung durch die Verdunstung nachläfst. Findet bei 20 bis 22° keine Gasentbindung mehr statt, so ist die Operation beendigt. Dampft man nun die salzs. Lösung ein bis ihr Siedepunkt 150° ist, so krystallisiren beim Erkalten Chlorammonium, salzs. *Monomethylamin* und *salzs. Monoäthylamin* aus. Die Mutterlauge liefert beim Einengen bis zu einem Siedepunkte von 180° wieder Krystalle. Die dann restirende, salzs. Trimethyl-, Dimethyl- und Monoäthylamin enthaltende Mutterlauge wurde mit concentrirter Kalilauge behandelt, das entweichende Gas nach dem Trocknen in absoluten Alkohol geleitet, eine Probe der abgekühlten Lösung titrirt und dem Reste für jedes verbrauchte Mol. Schwefelsäure 1,2 Mol. Oxalsäureäther zugesetzt. Die nach 12stündigem Stehen von Alkohol und Trimethylamin durch Destillation befreite Flüssigkeit ergab nach starkem Concentriren beim Abkühlen auf 0° eine hauptsächlich aus Dimethyloxamid bestehende Ausscheidung, die auch etwas Monoäthylamin enthielt. Die Mutterlauge verdünnte Müller mit 5 Vol. Wasser, erhitzte auf etwa 50°, setzte Kalkmilch zu, bis sich ein Geruch nach den Basen erkennen liefs, dampfte das Filtrat auf dem Wasserbade fast zur Trockne ein, löste den Rückstand in 5 bis 6 Thln. kochenden Alkohols von 70 Proc., dampfte die heifs filtrirte Flüssigkeit bis zur Bildung einer Haut ein, filtrirte

(1) Bull. soc. chim. [2] 42, 202.

wieder und verdampfte zur Trockne. Der Rückstand löste sich in siedendem absolutem Alkohol zum Theile auf; das Ungelöste war *Calciumdimethyloxamidat* in ziemlich reinem Zustande. — Behufs der Isolirung der höher siedenden Amine aus dem Methylamin des Handels neutralisirte Derselbe letzteres zu vier Fünfteln mit Salzsäure, destillirte, stumpfte die destillirte Flüssigkeit mit Salzsäure ab, engte bis zu einem Siedepunkte von 150° ein, liefs erkalten, destillirte die Mutterlauge von dem hauptsächlich aus Chlorammonium bestehenden Niederschlage mit Kaliumhydrat und fractionirte das getrocknete Destillat. Aus den von 40 bis 90° übergehenden Antheilen fällt beim Neutralisiren mit alkoholischer Schwefelsäure neben Monoäthylamin *Monoamylamin* als Sulfat aus. Aus der Mutterlauge wurden die Amine wieder durch Destillation mit Kaliumhydrat, nach Vertreibung des Alkohols, in Freiheit gesetzt, das in Wasser aufgefangene Destillat titrirt und mit Oxalsäureäther versetzt. Es fielen Dipropyl- und Dibutyloxamid aus. Die von 90 bis 120° übergehende Fraction besteht im Wesentlichen aus Monoamylamin. Die Antheile vom Siedepunkt 120 bis 190° bilden nur wenige Procente der schwerer siedenden Basen des Methylamins des Handels. Sie schwimmen auf Wasser, geben beim Neutralisiren mit alkoholischer Schwefelsäure nur wenig Niederschlag und mit Oxalsäureäther eine breiige Fällung, die Triamine zu enthalten scheint. Aufser den oben genannten Basen gaben der Niederschlag von Aethyloxamidat und die Triamine, welche bei Behandlung der Fraction 40 bis 90° mit Oxalsäureäther resultirten, Amine, deren Platindoppelsalze den Formeln $[NH_2(C_4H_{10}) . HCl]_2 . PtCl_4$ und $[N(CH_3)(C_4H_{10}) . HCl]_2 . PtCl_4$ entsprechende Zusammensetzungen zeigten.

A. W. Hofmann (1) bestätigte gegenüber den gegentheiligen Angaben Tawildarow's (2) in allen Stücken die Angaben A. Strecker's (3) über die Entstehung von *Acetodiamin* oder *Acediamin (Aethenyldiamin)* bei der Einwirkung

(1) Ber. 1884, 1924. — (2) JB. f. 1872, 692. — (3) JB. f. 1857, 342.

wasserfreier Salzsäure auf *Acetamid* in der Hitze. Das aus Alkohol und Aetheralkohol krystallisirte *Chlorhydrat* zeigte die Zusammensetzung $C_2H_7N_2Cl$.

E. Nordmann (1) stellte durch 60- bis 80stündige Einwirkung von *Acetonitril* (41 Thle.) auf *Hydroxylaminchlorhydrat* (2) (69,5 Thle.) in weingeistiger Flüssigkeit und in Gegenwart von Natriumalkoholat (aus 23 Thln. Natrium bereitet) bei 30 bis 40° *Aethenylamidoxim*, $C_2H_6N_2O$, dar, das nächst höhere Homologe des Isuretins (3) (Methenylamidoxims). Nach Verlauf der angegebenen Zeit wurde filtrirt, bei einem Druck von 20 bis 40 mm auf ein Viertel des anfänglichen Volums verdampft, eine dem angewandten Hydroxylamin genau äquivalente Menge Salzsäure hinzugefügt und das Verdampfen im Vacuum bis zur Krystallisation fortgesetzt. Durch Auslaugung des Rückstandes mit wenig lauwarmem absolutem Alkohol, Fällung der Lösung mit absolutem Aether und wiederholte Ausführung dieser Operationen resultirt das *salzs. Aethenylamidoxim* in weifsen, glänzenden, ziemlich hygroskopischen, bei 140° schmelzenden Schuppen, die sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether, Chloroform, Benzol und Ligroïn lösen. Das beim Erwärmen mit Wasser schnell zerfallende freie *Aethenylamidoxim*, $CH_3C(NH_2)N(OH)$, erhält man am besten durch Zusatz einer äquivalenten Menge Natriumalkoholat zur gekühlten Lösung des Chlorhydrats in viel absolutem Alkohol, Hinzufügung eines Viertels des Volumens der Flüssigkeit an Aether und Verdampfen des Filtrates im Vacuum über Schwefelsäure. Durch Waschen des krystallinischen Rückstandes mit Aether und Chloroform läfst sich das Amidoxim reinigen. Die aus Aetheralkohol zu erhaltenden Krystalle der reinen Verbindung stellen wasserhelle lange Spiefse vom Schmelzpunkt 135° vor, die sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Benzol, Ligroïn,

(1) Ber. 1884, 2746. — (2) Vgl. Tiemann, Hydroxylamin gegen Nitrile, diesen JB. S. 494 (Ber. 1884, 126); Tiemann und Krüger, Amidoxime und Azoxime, diesen JB. daselbst (Ber. 1884, 1685). — (3) JB. f. 1872, 694; f. 1873, 746.

Chloroform und Aether lösen. Der Körper besitzt gleichzeitig saure und basische Eigenschaften, liefert daher mit Säuren und mit Basen salzartige Verbindungen. Das *Chlorhydrat* krystallisirt sehr leicht, die *Sulfate* sind sehr hygroskopisch und krystallisiren nicht. Die Salze des Amidoxims mit den Alkalien sind äufserst zersetzlich. Ein basisches *Kupfersalz*, $C_2H_5N_2OCu(OH)$, fällt aus ammoniakalischer wässeriger Lösung als blaugrüner Niederschlag aus. Säuren und Alkalien spalten das Amidoxim noch leichter als Wasser in Hydroxylamin und Acetamid. *Salzs. Aethenylamidoxim* führt salpetrigs. Natrium unter stürmischer Entwicklung von Stickoxydul in Acetamid und Wasser über. Beim Erwärmen des Amidoxims mit Phenylsenföl auf 30 bis 40° erfolgt explosionsartige Entwicklung von Ammoniak, schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff unter gleichzeitiger Bildung von Diphenylthioharnstoff und Schwefelabscheidung. Der *Methyl-* und *Aethyläther* des Aethenylamidoxims lösen sich in Wasser, zersetzen sich leicht, sind hygroskopisch und schwer zu isoliren. Das *Natriumsalz* des Amidoxims, $CH_3C(NH_2)NONa$, welches nur in absolut alkoholischer Lösung beständig ist, entsteht durch Hinzufügen von 2 Mol. Natriumalkoholat zur Auflösung von 1 Mol. salzs. Aethenylamidoxim in absolutem Alkohol unter starker Abkühlung. Die filtrirte Lösung liefert bei 16- bis 20 stündigem Erhitzen mit einer dem Amidoxim äquivalenten Menge Benzylchlorid auf dem Wasserbade den *Aethenylamidoximbenzyläther*, $CH_3C(NH_2)=NO-CH_2-C_6H_5$, zu dessen Isolirung man die filtrirte Flüssigkeit durch Abdampfen von der Hauptmenge des Alkohols befreit, Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction hinzufügt und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Durch Extraction der rückständigen Salzmasse mit absolutem Alkohol, Fällung der Lösung mit Aether, Lösen des Niederschlages von salzs. Aethenylamidoxim und salzs. Aethenylamidoximbenzyläther in wenig Wasser und Versetzen mit überschüssiger Natronlauge erhält man den Aether als gelbes Oel. Man reinigt ihn durch wiederholtes Lösen in Salzsäure und Fällen mit Natronlauge. Das so erhaltene hellgelbe Oel destillirt auch im Vacuum unter

Zersetzung. Bei gewöhnlichem Druck zersetzt es sich gegen 200°, wobei Benzaldehyd und Ammoniak auftreten. Der Körper löst sich fast nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Er besitzt nur noch basische Eigenschaften. Sein oben erwähntes *Chlorhydrat*, $CH_3C(NH_2)=NOC_7H_7 . HCl$, bildet weifse, seideglänzende, bei 163° schmelzende, leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Benzol, Chloroform und Aether lösliche Schuppen. Das *Chloroplatinat* bildet braunrothe, prismatische Krystalle.— *Aethenylanilidoxim*, $CH_3C(NHC_6H_5)=NOH$, entsteht bei gelindem Erhitzen des salzs. Aethenylamidoxims (1 Mol.) mit Anilin (2 Mol.). Das teigartige Product erschöpft man mit Wasser unter Durchkneten, läfst den Rückstand im Exsiccator erhärten und krystallisirt ihn wiederholt aus siedendem Wasser um. Die resultirenden grofsen, bräunlich gelben, glänzenden Blätter schmelzen bei 121° und lösen sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, fast nicht in kaltem Wasser und Ligroïn. Die *Salze* der Verbindung mit Säuren und mit Basen krystallisiren meistens gut. Das *Chloroplatinat* ist krystallinisch, in Alkohol löslich. — *Aethenylazoximbenzenyl*, $CH_3C\equiv[=NO-C(C_6H_5)=N-]$, entsteht aus Aethenylamidoxim und Benzoylchlorid. Zweckmäfsig erhitzt man zu seiner Bereitung ein Mol. salzs. Aethenylamidoxim mit etwas mehr als 1 Mol. Benzoylchlorid vorsichtig, bis keine Säuredämpfe mehr entweichen, versetzt mit warmem Wasser, wäscht wiederholt mit Ammoniakwasser zur Entfernung der entstandenen Benzoësäure, löst den Rückstand in Alkohol, fällt mit Wasser und wiederholt die letzteren beiden Operationen mehrmals. Der Körper bildet lange weifse, bei 57° schmelzende, bei 70 bis 80° sublimirende Nadeln, die sich nicht in Ligroïn, wenig in heifsem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol lösen. Gegen Säuren und Basen ist die Verbindung indifferent. Concentrirte Schwefelsäure und starke Salpetersäure lösen sie auf, ohne sie in der Hitze zu zersetzen. — *Diäthenylazoxim*, $CH_3C\equiv[=NO-C(CH_3)=N-]$, wurde noch nicht in reinem Zustande erhalten. Nordmann vermuthet es in dem Reactionsproducte von *Aethenylamidoxim* und Essigsäureanhydrid in der Wärme.

Es entweicht schon bei 50° vollständig. — *Propenylamidoxim*, $CH_3-CH_2-C(NH_2)=NOH$, entsteht aus Propionitril und salzs. Hydroxylamin.

E. Fischer und H. Koch (1) stellten *Trimethylendiamin* dar durch Einwirkung von 8 bis 9 Thln. einer bei 0° gesättigten alkoholischen Ammoniaklösung auf 1 Thl. Trimethylenbromid bei Zimmertemperatur und während drei bis vier Tagen in gut verschlossenen Gefäfsen. Verjagen des Alkohols durch Verdampfen zur Trockene, Lösen in Wasser und Destillation mit Wasserdampf unter Alkalizusatz liefert das Diamin neben Ammoniak im Destillate, wefshalb man die ersten Antheile des letzteren bis zur Entfernung des Ammoniaks am Rückflufskühler kocht. Aus der mit Salzsäure neutralisirten und stark eingeengten Flüssigkeit krystallisirt das *Chlorhydrat* beim Stehen über Schwefelsäure in schönen farblosen Säulen in einer Ausbeute von etwa 18 Proc. des Bromides. Die freie Base, $C_3H_6(NH_2)_2$, siedet in wasserfreiem Zustande bei 135 bis 136° (738 mm Druck). Sie ist eine farblose, an feuchter Luft Nebel bildende, in kohlensäurehaltiger bald in das feste Carbonat übergehende Flüssigkeit. Mit wenig Wasser bildet sie unter starker Erwärmung ein öliges Gemisch, mit Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform ist sie gleichfalls leicht mischbar. Das *Chlorhydrat*, $C_3H_6(NH_2 . HCl)_2$, löst sich leicht in Wasser und krystallisirt daraus in grofsen Säulen mit schiefen Endflächen. In heifsem Alkohol ist es schwer, in Aether nicht löslich. Aehnlich ist das *Bromhydrat* beschaffen. Das neutrale *Sulfat* und das *Nitrat* zerfliefsen an feuchter Luft, da sie in Wasser äufserst leicht löslich sind. Das *Platinsalz*, $C_3H_6(NH_2 . HCl)_2 . PtCl_4$, krystallisirt aus heifsem Wasser in schönen hellrothen glänzenden Prismen.

F. Tiemann (2) hat das von G. Ledderhose (3) aus Chitin dargestellte *salzs. Glucosamin*, $C_6H_{11}O_5(NH_2 . HCl)$, näher untersucht. Er bestätigte zunächst die empirische Formel desselben. Durch Umsetzungen daraus andere Salze der Base

(1) Ber. 1884, 1799. — (2) Ber. 1884, 241. — (3) JB. f. 1876, 684; f. 1878, 929; ferner Zeitschr. physiol. Chem. 4, 139.

in reinem Zustande zu erhalten, gelang Tiemann seither nicht, da immer syrupöse, äufserst schwierig krystallisirende Verdampfungsrückstände resultirten, auch wenn die Verdampfung im Vacuum bei nur 20 mm Druck vor sich ging. Auch die freie Base läfst sich nicht leicht krystallisirt erhalten. Kocht man das salzs. Salz mit Ammoniak, dampft im Vacuum ein, zieht mit absolutem Alkohol aus und fällt mit Aether, so resultiren weifse, krystallinische, an der Luft wenig beständige Massen, die stets salmiakhaltig sind und mit Salzsäure keine irgendwie erheblichen Mengen von salzs. Glucosamin liefern. Die Einwirkung von salpetrigs. Salzen auf das salzs. Salz erfolgt genau in der von Ledderhose angegebenen Weise. Wendet man äquivalente Mengen der Nitrite an, dampft die stark verdünnte Lösung im Vacuum ein, dialysirt die concentrirte Lösung, dampft weiter im Vacuum ein, löst den so erhaltenen fast farblosen Syrup in absolutem Alkohol und fällt mit Aether, so resultiren weifse Flocken, deren wässerige Lösung in Uebereinstimmung mit Ledderhose's (a. a. O.) Angaben die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts dreht, Fehling'sche Lösung stark reducirt und mit Hefe nicht in Gährung übergeht. — Es wurde ferner die Einwirkung der Salpetersäure auf das salzs. Glucosamin studirt. Zu dem Zwecke dampfte Er die Lösung des Salzes in Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2 vorsichtig ein, so dafs die Entwicklung der rothen Dämpfe nicht stürmisch erfolgte, löste den zähen weifsen Rückstand in Wasser, kochte zur Abscheidung von Oxalsäure mit kohlens. Calcium, entfärbte das Filtrat mit Thierkohle und versetzte mit Alkohol. Dieser fällte ein voluminöses, allmählich krystallinisch werdendes, an der Luft häufig nicht beständiges Calciumsalz. In beständiger Form wird dasselbe nur dann erhalten, wenn die Oxydation des salzs. Glucosamins in ganz richtiger Weise geschieht, alsdann gelingt es sogar, das Salz durch directes Eindampfen der mit Thierkohle entfärbten wässerigen Lösung in spitzigen Krystallen zu gewinnen. Das Salz hat die Zusammensetzung des zucker- oder schleims. Calciums. Durch Zersetzen desselben in wässe-

riger Lösung mit der berechneten Menge Oxalsäure und Eindampfen des Filtrates läfst sich die Säure des Salzes in schönen weifsen rhombischen Krystallen erhalten. Dieselben sind wasserfrei, schmelzen bei 185° und zersetzen sich bei stärkerem Erhitzen. Die Säure löst sich leicht in Wasser und Alkohol, schwerer in Aether. Die wässerige Lösung dreht die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts. Die Formel ist $C_6H_{10}O_8$. Die Säure ist von der Zuckersäure, der Paraschleimsäure und der Schleimsäure verschieden; sie erhielt einstweilen den Namen *Isozuckersäure*. Dieselbe ist nicht hygroskopisch. Ihr *saures Kaliumsalz* ist in Wasser leicht löslich. Beim Kochen in wässeriger Lösung geht die Säure nicht in Schleimsäure über. Das *Baryumsalz*, $C_6H_8BaO_8$, der Isozuckersäure läfst sich durch Kochen der Lösung der Säure mit kohlens. Baryum und Eindampfen der Lösung in krystallinischen Krusten erhalten. Das *Kupfersalz*, $C_6H_8CuO_8$, wird aus wässeriger Lösung durch Alkohol als krystallinischer, hellgrüner Niederschlag gefällt. Das *Silbersalz*, $C_6H_8Ag_2O_8$, ist aus einer concentrirten wässerigen Lösung des Calciumsalzes durch salpeters. Silber als krystallinischer weifser Niederschlag zu erhalten, dessen wässerige Lösung bei längerem Kochen, namentlich in Gegenwart von Ammoniak, metallisches Silber abscheidet. Das *Calciumsalz* (siehe oben) krystallisirt ohne Wasser. Das *Bleisalz* ist ein weifser, in Wasser schwer löslicher Niederschlag. Zur Darstellung des *Isozuckersäure-Aethyläthers*, $C_4H_8O_4(CO_2C_2H_5)_2$, behandelt man in absolutem Alkohol suspendirtes isozuckers. Calcium mit Salzsäuregas, verdünnt nach Sättigung der Lösung mit demselben stark durch Wasser, schüttelt mit Aether aus und läfst diesen verdunsten. Man gewinnt so den Aethyläther in concentrisch gruppirten, leicht in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löslichen Nadeln. Nach dem Reinigen durch Umkrystallisiren aus Chloroform schmilzt die Verbindung bei 73°. — Beim Erhitzen der Isozuckersäure im Kohlensäurestrome geht dieselbe in *Brenzschleimsäure*, $C_5H_4O_3$, (Schmelzpunkt 133 bis 134°) über.

Br. Radziszewski und L. Szul (1) machten eingehendere Mittheilungen über das *Glyoxalisoamylin* (2) und dessen Abkömmlinge. Sie stellten dasselbe durch 24 stündiges Einleiten von Ammoniak in eine alkoholische Lösung von rohem Glyoxal und Isoamylaldehyd dar. Dem durch Eindampfen mit Aetzkalk erhaltenen Rückstande wurde die gebildete Base durch Behandeln mit Alkohol entzogen, aus der Lösung der Alkohol verjagt und der syrupöse Rückstand in der früheren Weise auf die reine Base verarbeitet. Diese siedet bei 273 bis 274° (748 mm B.), löst sich leicht in Methyl- und Aethylalkohol, schwerer in Benzol, sehr schwer in Aether. 100 Thle. Wasser von 19,7° lösen 1,11 g Base. Das *Chlorhydrat*, $C_7H_{12}NH_2 . HCl$, krystallisirt schwer aus Alkohol, zerfliefst an der Luft und schmilzt bei 135 bis 136°. Das *Bromhydrat* krystallisirt aus Alkohol in zerfliefslichen Krystallen vom Schmelzpunkt 100°. Das *Sulfat* ist nicht krystallisirt zu erhalten, da es zu zerfliefslich ist. Das *Oxalat* (wasserfrei) erscheint aus Wasser in schönen, bei 196° schmelzenden Krystallen. Das Krystallsystem ist nach Kreutz das rhombische, das Axenverhältnifs a : b : c = 0,4784 : 1 : 0,4603. Die Ebene der optischen Axen steht senkrecht zur Spaltungsrichtung. — Bei Zusatz wasserfreien Broms zur Lösung des Glyoxalisoamylins in absolutem Aether bis eben zur bleibenden Gelbfärbung und unter Kühlung auf 0° fällt bromwasserstoffs. Glyoxalisoamylin aus. Das Filtrat liefert durch Abdampfen und Krystallisiren des Rückstandes aus Alkohol bei 157 bis 158° schmelzende farblose Blättchen von *Dibromglyoxalisoamylin*, $C_7H_{10}N_2Br_2$. Arbeitet man sonst gleich, setzt aber Brom bis zur pomeranzengelben Färbung des Aethers zu, so fällt ein Gemenge eines krystallinischen weifsen und eines pomeranzengelben Niederschlages aus, von dem nach 24 Stunden abfiltrirt wurde. Das viel Blausäure enthaltende Filtrat blieb ununtersucht. Die alkoholische Lösung des Niederschlages ergab durch dreimaliges Umkrystallisiren farblose, nadelförmige, bei 200° sich schwärzende und bei 216 bis 217° schmelzende Krystalle von

(1) Ber. 1884, 1291. — (2) JB. f. 1883, 646.

*Tribromglyoxalisoamylin*, $C_7H_9N_2Br_3$. Der Körper löst sich in Alkohol, Aether und ziemlich schwer in Wasser. Mit schwefliger Säure behandelt liefert er das Dibromderivat. — Die einen Alkylrest enthaltenden Oxalinbasen stellten Dieselben durch Erwärmen des Glyoxalisoamylins mit Jod- resp. Bromalkylen dar. *Oxalmethylisoamylin* wird auch bei Anwendung der theoretischen Menge Jodmethyl, in viel Methylalkohol gelöst, in Form seines *Jodmethylats*, $C_7H_{11}(CH_3)N_2 . CH_3J$, gewonnen, welches schöne, farblose, durchsichtige, rhombische Säulen bildet. Die aus Alkohol erhaltenen Krystalle werden, obgleich sie wasserfrei sind, bei 136° undurchsichtig, die aus Wasser ausgeschiedenen zeigen dieses Verhalten nicht. Der Schmelzpunkt ist 169 bis 170°. — *Oxaläthylisoamylin*, $C_7H_{11}(C_2H_5)N_2$, wird aus der rohen Reactionsmasse durch Verjagen des überschüssigen Bromäthyls, Lösen des Rückstandes in Wasser, Zersetzen mit Kalilauge und fractionirte Destillation als eine bei 224 bis 225° (743 mm B.) siedende farblose Flüssigkeit gewonnen, die bei 19,6° das spec. Gewicht 0,9291 zeigt. Das *Platindoppelsalz*, $[C_7H_{11}(C_2H_5)N_2 . HCl]_2 . PtCl_4$, bildet schiefe, pomeranzengelbe, in heißem Wasser lösliche Prismen. *Oxalpropylisoamylin* entsteht neben reichlichen Mengen seines *Brompropylats*, von welchem es sich mit Hülfe seiner Löslichkeit in Aether trennen läßt. Es ist eine farblose, bei 239 bis 242° (738 mm Barom.) siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,9149 bei 18°. Das *Chloroplatinat*, $[C_7H_{11}(C_3H_7)N_2 . HCl]_2 . PtCl_4$, löst sich in der Siedehitze in Wasser und Alkohol. Das Brompropylat ist in Aether unlöslich und krystallisirt aus Wasser in farblosen, bei 162 bis 163° schmelzenden Säulen, die Alkohol löst. Die Krystalle sind nach Kreutz rhombisch und durch vorwaltende Brachypinakoïd-, schmale Prisma- und Basis-Flächen begrenzt. Die Ebene der optischen Axen liegt im makrodiagonalen Durchschnitte. — *Oxalisobutylisoamylin*, $C_7H_{11}(C_4H_9)N_2$, ist eine farblose, bei 238 bis 242° (742 mm Bar.) siedende Flüssigkeit vom spec. Gewichte 0,9048 bei 16,1°. Das *Chloroplatinat*, $[C_7H_{11}(C_4H_9)N_2 . HCl]_2 . PtCl_4$, bildet hellgelbe goldglänzende, in siedendem Wasser und in Alkohol schwer lösliche Blättchen. — *Oxalisoamylisoamylin*, $C_7H_{11}$

$(C_5H_{11})N_2$, siedet bei 261 bis 262° (737 mm Bar.), löst sich nicht in Wasser und besitzt bei 14,9° das spec. Gewicht 0,9029. Das *Platinsalz*, $(C_{12}H_{22}N_2 . HCl)_2 . PtCl_4$, ist in Wasser unlöslich und krystallisirt aus Alkohol in gelblichen, kleinen, undeutlichen Krystallen. Das *Chlorzinkdoppelsalz* bildet undeutliche, weiſse, sehr hygroskopische Krystalle vom Schmelzpunkt 86 bis 87°. Beim Oxydiren des Oxalisoamylisoamylins mittelst einer dreiprocentigen Wasserstoffperoxydlösung entsteht *Amyloxamid*, $C_2O_2N_2H_3(C_5H_{11})$, vom Schmelzpunkt 180 bis 181°. Die beiden zuletzt beschriebenen Oxalinbasen stimmen in ihren übrigen Eigenschaften mit den oben besprochenen überein.

E. Fischer (1) publicirte über *Triacetonamin* (2) und Homologe. Bei der Darstellung des *Triacetonalkamins* läſst man, anstatt wie Heintz (3) vorschrieb, in alkalisch-alkoholischer, zweckmäſsiger in schwach sauer gehaltener, wässeriger Lösung das Natriumamalgam auf das Triacetonamin einwirken. Die Ausbeute ist bei diesem Verfahren fast die theoretische. Das *Triacetonin* (4) hält hartnäckig Wasser zurück, es wird daher zuerst über festem Aetzkali getrocknet, dann längere Zeit mit Baryumhydrat in der Wärme behandelt. Der Siedepunkt ist 146 bis 147° (bei 740 mm Druck). Die Base ist giftig, ihr Dampf verursacht bei längerem Einathmen Schwindel, Kopfschmerzen und Erbrechen. Das *Jodhydrat* und das *Chloraurat* sind in kaltem Wasser schwer löslich. Letzteres krystallisirt aus heiſsem Wasser in schönen goldgelben Nadeln von der Zusammensetzung $C_9H_{17}N . HCl . AuCl_3$. Bei gelindem Erwärmen der mit Natriumnitrit versetzten schwefels. Lösung der Base scheidet sich ein schwachgelbes, erstarrendes Oel ab, welches mit Wasserdampf destillirt. Dasselbe ist *Nitrosotriacetonin*, $C_9H_{16}N(NO)$. Der intensiv campherartig riechende Körper ist in Wasser fast nicht, in Alkohol, Aether und Benzol dagegen leicht löslich und krystallisirt aus Aether in schönen, gelblichen Tafeln. Beim Kochen mit Salzsäure liefert er eine dem Triacetonin sehr ähn-

(1) Ber. 1884, 1788. — (2) JB. f. 1874, 524 f.; f. 1880, 508. — (3) JB. f. 1876, 686. — (4) JB. f. 1883, 651.

liche Base und bei der Reduction mit Zink und Essigsäure eine Base, die Fehling'sche Lösung stark reducirt und wahrscheinlich ein secundäres Hydrazin ist. Die Liebermann'sche Nitrosoreaction mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure giebt die Nitrosoverbindung nur sehr schwach. Erhizt man *Methyltriacetonalkamin* mit Schwefelsäure auf 100°, so entsteht *Methyltriacetonin,* welches ein farbloses, betäubend riechendes, in Wasser ziemlich schwer lösliches und mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtiges Oel vorstellt. Das *Brom*- und das *Jodhydrat* sind leicht löslich. Ein krystallisirtes *Hydrat* existirt nicht. Gegen salpetrige Säure zeigt der Körper das Verhalten einer tertiären Base. Das *Golddoppelsalz* krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen gelben Prismen. Bei 6stündigem Erhitzen des Jodhydrats mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 150° entsteht *Monojodtetramethylpiperidin*, $C_9H_{18}JN$, dessen *Jodhydrat* sich beim Erkalten des Reactionsproductes in, auch in heifsem Wasser schwer löslichen Prismen ausscheidet. Die freie Base erscheint aus Aether in schönen farblosen Tafeln vom Schmelzpunkt 90°, die sich nicht in Wasser, aber in Alkohol, Aether und Chloroform leicht lösen. Durch Reduction des Chlorhydrats mit Natriumamalgam entsteht eine dem Triacetonin sehr ähnliche Base. Die Richtigkeit der von Heintz (1) für das *Pseudotriacetonalkamin* aufgestellten Formel $C_9H_{19}NO$ zweifelt Fischer an und hält die Formel $C_8H_{16}NO$ für wahrscheinlicher. Durch Erhitzen des Körpers mit starker Schwefelsäure auf dem Wasserbade und Eingiefsen der Lösung in Wasser resultirt ein Niederschlag des *Sulfates* einer neuen Base in feinen Nadeln, die Derselbe vorläufig *Pseudotriacetonin* nennt. Sie löst sich leicht in Aether und destillirt mit Wasserdämpfen. Der Schmelzpunkt ist 128°. Das *Brom*- und das *Jodhydrat* sind schwer löslich. — Die Darstellung des *Vinyldiacetonamins* (2) gelingt nach Fischer leichter mit Hülfe von Paraldehyd als von Acetaldehyd. Das Product geht bei der Reduction mit Natrium in saurer Lösung glatt in *Vinyldiacetonalkamin,* $C_8H_{17}NO$, über, welches

(1) JB. f. 1876, 686. — (2) JB. f. 1877, 441 f.; f. 1878, 445.

Alkali sofort als krystallinische weifse Masse fällt. Es löst sich in Wasser und Alkohol leicht, in Chloroform und Benzol etwas schwerer, in Ligroïn und Aether schwer. Bei 123° schmilzt es und destillirt in höherer Temperatur gröfstentheils unzersetzt. Die *Salze* mit den Mineralsäuren lösen sich leicht in Wasser und krystallisiren daraus beim Verdunsten. Das *Sulfat* stellt lange flache Prismen, das *Hydrochlorat* feine Nadeln vor. Auch das *Chloraurat* und das Chloroplatinat lösen sich leicht. Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt geht die Base unter Verlust von 1 Mol. Wasser in *Vinyldiacetonin* über, welches mit Wasserdämpfen destillirbar ist und dem Coniin ähnlich riecht. Behufs der Reinigung wurde die Rohbase zunächst in das *Jodhydrat*, $C_8H_{15}N.HJ$, verwandelt, welches aus heifsem Wasser in feinen, kugelig vereinigten Nadeln krystallisirt. Aus dem umkrystallisirten Salze scheidet Alkali die Base als ein im trockenen Zustande bei 137° (741 mm Druck) siedendes Oel ab. Kaltes Wasser nimmt die Substanz leichter als heifses auf. Mit Alkohol, Aether und Chloroform mischt sie sich in allen Verhältnissen. Ein festes *Hydrat* bildet sie nicht. Salpetrige Säure erzeugt ein öliges Nitrosoamin. Das *Chlor-* und das *Bromhydrat* sind viel leichter löslich als das Jodhydrat; das Bromhydrat krystallisirt aus Wasser in kleinen Pyramiden. Das *Golddoppelsalz* ist schwer löslich. Unter den gleichen Bedingungen wie das Triacetonin liefert auch das Vinyldiacetonin mit Jodwasserstoff eine jodhaltige Base. Fischer betrachtet dieselbe als *Monojodtrimethylpiperidin*, $C_8H_{16}NJ$. Dieselbe schmilzt bei 60° und erscheint aus Aether in schönen farblosen rectangulären Prismen, die Wasser fast nicht löst. Auch das *Jodhydrat*, $C_8H_{16}JN.HJ$, löst sich sehr schwer in Wasser. — Die Reduction des *Benzaldiacetonamins* (1) *(Benzdiacetonamins)* (2) mit Natriumamalgam in saurer Lösung zu *Benzaldiacetonalkamin (Benzdiacetonalkamin)*(3), $C_{13}H_{19}NO$, liefert nur 25 Proc. vom Benzaldiacetonamin an Ausbeute. Die freie Base bleibt selbst in einer Kältemischung ölig. Das daraus durch Erhitzen mit 3 Thln. concentrirter Schwefel-

(1) JB. f. 1878, 446. — (2) JB. f. 1883, 650. — (3) JB. f. 1883, 651.

säure auf 100° entstehende *Benzaldiacetonin*, $C_{13}H_{17}N$, ist mit Wasserdämpfen flüchtig, erstarrt bei —20° noch nicht, destillirt unzersetzt. Wasser nimmt es fast nicht auf, Alkohol und Aether lösen es dagegen sehr leicht. Das *Hydrochlorat* löst sich leicht, das *Hydrobromat* ziemlich schwer in kaltem Wasser. Das letztere krystallisirt aus heifsem Wasser in farblosen Tafeln oder Nadeln. Das noch schwerer in Wasser lösliche *Jodhydrat* krystallisirt daraus in Nadeln von der Zusammensetzung $C_{13}H_{17}N.HJ$. Das ölig ausfallende *Golddoppelsalz* erstarrt langsam zu langen, gelben, lancettartigen Krystallen. In saurer Lösung führt salpetrigs. Natrium bei gelinder Wärme die Base in ein indifferentes Oel über, jedenfalls ein Nitrosoamin.

G. Ciamician und M. Dennstedt (1) berichteten weiter (2) über die durch Einwirkung *organischer Säureanhydride* auf *Pyrrol* entstehenden Verbindungen. Für die nachstehend zu besprechenden Derivate des Pyrrols schlagen Dieselben folgende Nomenclatur vor. Sie nennen den Rest $-CO-C_4H_3NH$ *Pyrroyl*, die Gruppe $C_4H_3NH$ *Pyrryl*, $C_4H_2NH$ *Pyrrylen* und $C_4H_3N$ *Pyrrolen*. Der früher *Pseudoacetylpyrrol (Pyrrylmethylketon)*, $(C_4H_3{=}NH)-CO-CH_3$, (2) benannte Körper zeigte die der vorstehenden Formel entsprechende Dampfdichte. Erwärmt man ihn (4 g) mit salzs. Hydroxylamin (3 g) in Methylalkohol-Lösung und kohlens. Natrium (4 g), filtrirt nach beendeter Reaction, verdampft zur Trockne und krystallisirt aus Wasser um, so resultirt *Pyrrylmethylacetoxim*, $N(HO){=}C{=}[-CH_3, -C_4H_3NH]$, in kleinen weifsen, bei 145 bis 146° schmelzenden Nadeln. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure bildet es Pseudoacetylpyrrol und Hydroxylamin zurück. Wird eine Lösung von Pseudoacetylpyrrol in siedendem Wasser mit einer Phenylhydrazinchlorhydrat-Lösung unter Zusatz von essigs. Natrium gemischt, so scheiden sich beim Erkalten weifse Nädelchen aus, die allmählich schmutzigroth werden. Dieselben schmelzen nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 146 bis 147°. Al-

(1) Ber. 1884, 2944. — (2) Vgl. diesen JB. S. 623 f.

kohol löst sie leicht, Benzol sehr leicht, siedendes Wasser schwer. Siedende verdünnte Salzsäure spaltet den Körper in Pseudoacetylpyrrol und Phenylhydrazin. Kocht man Pseudoacetylpyrrol circa $^1/_4$ Stunde lang mit 1 Thl. Benzaldehyd und einer verdünnten Kalilösung, so resultirt ein beim Erkalten erstarrendes Oel, welches nicht in Wasser, schwer in siedendem Alkohol löslich ist und aus diesem in gelben, bei 141 bis 142° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Der Körper erhielt nach seiner Zusammensetzung den Namen *Pyrrylcinnamylketon (Pseudocinnamylpyrrol)*, $(C_4H_3NH)CO-CH=CH-C_6H_5$. Um die *Silberverbindung* $C_{13}H_{10}ONAg$ dieses Körpers zu erhalten, behandelt man 1 g des letzteren in alkoholischer Lösung mit 0,86 g salpeters. Silber und giefst das Filtrat in Wasser. Das ausfallende Salz löst sich nicht in Ammoniak. Mit Brom scheint das Pyrrylcinnamylketon nur Mono- und Dibromderivate zu bilden. Beim Vermischen der Eisessiglösungen von 5 g Pyrrylcinnamylketon und 4,06 g Brom wird dieses völlig absorbirt. Beim Eingiefsen in Wasser entsteht ein schmutzig weifser Niederschlag, der beim Umkrystallisiren aus Alkohol anscheinend Gemische von Mono- und Dibrompyrrylcinnamylketon liefert. — Die *Pyrroylcarbon-* oder *Pyrrylglyoxyl-* oder *Pyrrolcarboketonsäure*, $(C_4H_3NH)-CO-COOH$ (1), wird bei weiterer Oxydation mit Kaliumpermanganat völlig zerstört. Ihr *Methyläther*, $(C_4H_3NH)-CO-CO_2CH_3$, entsteht bei Behandlung des Silbersalzes der Säure mit überschüssigem Jodmethyl bei 100°. Er krystallisirt aus Benzol in farblosen, bei 70 bis 72° schmelzenden und bei 285° unter Zersetzung siedenden Täfelchen. Er löst sich sehr leicht in Aether, Benzol und siedendem Alkohol, nicht in Petroleumäther, wenig in Wasser. Die Krystalle sind nach G. la Valle monoklin. Das Parameterverhältnifs ist a : b : c = 1,16058 : 1 : 1,47454. Folgende Formen wurden beobachtet : (100) $\infty$P$\infty$, (101) +P$\infty$, (001) 0P, (110) $\infty$P und (12$\bar{1}$) − 2P2. Die Fundamentalwinkel sind : (100) : (101) = 87°20′20″,

(1) JB. f. 1883, 654.

(101) : (001) = 50°24′30″ und (101) : (110) = 58°43′15″. — Um *Methylpyrrol*, $C_4H_4NCH_3$ (1), zu erhalten, behandelten Dieselben Pyrrolkalium (25 g) mit Jodmethyl (35 g), ohne zu erwärmen, in geschlossenen Röhren. Den Siedepunkt fanden Sie zu 114 bis 115° (Quecksilberfaden in Dampf, 747,5 mm B.). — Jodmethyl erzeugt mit der Silberverbindung des Pseudoacetylpyrrols wieder Pseudoacetylpyrrol. Kocht man dagegen Methylpyrrol (10 g) mit Essigsäureanhydrid (70 g) und essigs. Natrium (12 g) 10 bis 12 Stunden, so entsteht *Pseudoacetylmethylpyrrol*, $(C_4H_3NCH_3)COCH_3$. Um letzteres zu isoliren, destillirt man im Vacuum und extrahirt den Rückstand mit Aether. Dieser nimmt das bei 200 bis 202° siedende flüssige Pseudoacetylmethylpyrrol auf, das durch fractionirte Destillation gereinigt wird. Dasselbe löst sich wenig in Wasser, liefert beim Erwärmen mit salpeters. Silber und Ammoniak einen Silberspiegel und wird durch kochende Kalilauge nicht zersetzt. — *Dipseudoacetylpyrrol* oder *Pyrrylendimethylketon*, $(C_4H_2NH)(COCH_3)_2$, läſst sich durch mehrstündiges Erhitzen von Pseudoacetylpyrrol (3 g) mit Essigsäureanhydrid (10 bis 15 g) auf 230 bis 250° gewinnen. Man erschöpft die Masse mit heiſsem Wasser, neutralisirt das Filtrat mit kohlens. Natrium, zieht es mit Aether aus, krystallisirt dessen Verdunstungsrückstand aus Wasser um, sublimirt und krystallisirt ihn abermals um. Der reine Körper bildet farblose, bei 161 bis 162° schmelzende Nädelchen. Eine *Kaliumverbindung* scheidet sich aus einer Lösung des Körpers in siedender Kalilauge beim Erkalten in Krystallen aus, die Wasser, aber nicht Aether löst. Viel Wasser zerlegt dieselbe. Eine mit Ammoniak versetzte wässerige Lösung des Dipseudoacetylpyrrols ergiebt mit Silbernitrat einen weiſsen Niederschlag der *Silberverbindung* $C_4H_2NAg(COCH_3)_2$, der selbst in kochendem Wasser unlöslich, in überschüssigem Ammoniak dagegen löslich ist. Kocht man 1 Mol. Dipseudoacetylpyrrol mit 2 Mol. Benzaldehyd in alkalischer Lösung, so scheidet sich *Dipseudocinnamylpyrrol*, $(C_4H_2NH)(COCH{=}CHC_6H_5)_2$, als eine gelbe Kry-

(1) JB. f. 1877, 440.

stallmasse aus, die aus Eisessig in kleinen, hellgelben, abgeplatteten Nadeln oder Plättchen vom Schmelzpunkt 238 bis 240° krystallisirt. Der Körper löst sich wenig in siedendem Alkohol, leichter in Eisessig. Concentrirte Schwefelsäure nimmt ihn mit violetter Färbung auf, Wasser fällt daraus einen weifsen Niederschlag. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt hinaus zersetzt sich die Verbindung. — Zur Darstellung des *Pseudobenzoylpyrrols* oder *Pyrrolphenylketons*, $(C_4H_3NH)COC_6H_5$, erwärmt man während etwa 8 Stunden ein Gemisch von 10 g Pyrrol, 35 g Benzoësäureanhydrid und 10 g trocknem benzoës. Natrium auf 200 bis 240° (1), behandelt die Masse sodann mit heifsem Wasser, neutralisirt mit kohlens. Natrium, destillirt mit Wasserdampf und erschöpft den Rückstand völlig mit kochendem Wasser. Aus den Filtraten krystallisirt die Benzoylverbindung in dunkelen Nadeln aus. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet der Körper kleine weifse, bei 77 bis 78° schmelzende Nädelchen oder Blättchen. Die *Silberverbindung*, $(C_4H_3NO_3)COC_6H_5$, läfst sich durch Versetzen einer alkoholischen Lösung von Pseudobenzoylpyrrol (1 g) mit Silbernitrat (1,1 g) in wässeriger Lösung und einigen Tropfen Ammoniak, sowie Verdunstenlassen des Filtrates über Schwefelsäure erhalten. Nach wiederholtem Waschen mit Alkohol ist dieselbe rein. Sie ist leicht zersetzlich und bräunt sich sehr leicht. Bei der Destillation des neutralisirten Rohproductes aus Pyrrol und Benzoësäureanhydrid mit Wasserdampf ging in geringer Menge ein in Aether lösliches Oel über, das von 130 bis über 200° siedete und nicht näher untersucht wurde. Die Darstellung des wahren *Benzoylpyrrols* aus Benzoylchlorid und Pyrrolkalium ergab kein befriedigendes Resultat. — Das bei der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Pyrrol entstehende Product (2) von der Formel $C_{12}H_7NO_2$ löst sich nicht in Wasser, schwer in Alkohol, ziemlich leicht in Essigsäure und Aether. Es sublimirt in langen gelben Nadeln. Die daraus dargestellte *Säure* $C_{12}H_9NO_3$ ist

(1) Dieser JB. S. 624. — (2) Daselbst.

leicht in Alkohol und Aether, schwer in Wasser, nicht in Benzol und Toluol löslich. Sie verwandelt sich schon beim Erhitzen ihrer Lösung auf dem Wasserbade in ihr Anhydrid, $C_{12}H_7NO_2$. Das *Silbersalz*, $C_{12}H_8NO_3Ag$, derselben wurde durch Versetzen einer heiſs gesättigten Lösung der Säure in verdünntem Alkohol mit Silbernitrat und Zusatz von Ammoniak zum Filtrate als weiſses krystallinisches Pulver gefällt. Den *Methyläther*, $C_{12}H_8NO_3(CH_3)$, stellt man am besten durch zweistündiges Erhitzen des Silbersalzes mit überschüssigem Jodmethyl im geschlossenen Rohre dar. Er krystallisirt aus Aether beim Verdunsten des letzteren in gelben Prismen, die nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 104 bis 105° schmelzen. Alkohol und Benzol lösen ihn leicht, Wasser nimmt ihn kaum auf. Auch er geht beim Erhitzen mit Wasser in das Anhydrid $C_{12}H_7NO_2$ über. Der Methyläther krystallisirt nach G. la Valle monoklin; a : b : c ist = 1,40305 : 1 : 1,01756. Die Formen (100) $\infty P \infty$, (001) 0 P, ($\bar{1}$01) $P \infty$ und (110) $\infty$ P wurden beobachtet und die Winkel (001):(100) = 72°47′40″, (110):($\bar{1}$10) = 73°28′36″, (001):($\bar{1}$01) = 41°34′, (110):(001) = 79°54′ und ($\bar{1}$01):($\bar{1}$10) = 76°07′ gemessen. Ciamician und Dennstedt halten für das Anhydrid $C_{12}H_7NO_2$ und die daraus hervorgehende Säure $C_{12}H_9NO_3$ die Formeln $C_6H_4$=[–C(=$C_4H_3N$)–O–CO–] eines *Pyrrolenphtalides* und $C_6H_4$=[–C(OH)$C_4H_3N$, –COOH] einer *o-Pyrrolenoxymethylbenzoësäure* oder *Pyrrolenphenylcarbinol-o-carbonsäure* für die wahrscheinlichsten. *Hydroxylamin* reagirt mit beiden Körpern nicht.

L. Knorr (1) berichtete über Synthese von *Pyrrolderivaten*. *Phenyl-β-imidobuttersäure* (2) *(Anilacetessigsäure)* liefert beim Behandeln mit salpetrigs. Natrium glatt *Isonitrosoanilaceton*, $C_6H_5N$=C($CH_3$)CH=NOH. *Paraamidoacetessigäther* (3) liefert dabei *Isonitroso-β-imidobuttersäureäther*, NH=C($CH_3$)CNOH-$COOC_2H_5$. Derselbe hält den Paramidoacetessigäther für

(1) Ber. 1884, 1635. — (2) Dieser JB.: aromatische Amine (Knorr, Chinolinderivate). — (3) JB. f. 1882, 844.

*β-Imidobuttersäureäther*, $NH{=}C(CH_3){-}CH_2{-}COOC_2H_5$. Bei der Reduction des Isonitroso-β-imidobuttersäureäthers in essigs. Lösung mit Zinkstaub entsteht *Dimethylpyrroldicarbonsäureäther*, $C_4NH(CH_3)_2(COOC_2H_5)_2$. Beim Verseifen lassen sich aus diesem die beiden Aethylgruppen successive abspalten unter Bildung zweier Säuren $C_{10}H_{13}NO_4$ resp. $C_8H_9NO_4$. Aus letzterer scheidet alkoholisches Kali bei höherer Temperatur 2 Mol. Kohlensäure ab, unter Bildung eines *Dimethylpyrrols*, $C_6H_9N$ (1). — Das Isonitrosoanilaceton krystallisirt aus Alkohol in weifsen Nädelchen vom Schmelzpunkt 180°. Es entsteht aus der Phenyl-β-imidobuttersäure nach der Gleichung : $C_{10}H_{11}NO_2 + HNO_2 = CO_2 + H_2O + C_9H_{10}N_2O$. Der Körper löst sich leicht in Aether und heifsem, schwer in kaltem Alkohol, nicht in Wasser, Säuren und Alkalilösungen. Kochende Salzsäure verändert ihn nicht. Der Dimethylpyrroldicarbonsäureäther krystallisirt in weifsen, verfilzten, bei 130° schmelzenden Nadeln, ist unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalilaugen, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aether. Bei der Verseifung mit alkoholischem Kali entsteht aus ihm neben etwas sich ausscheidendem dimethylpyrroldicarbons. Kalium das *Kaliumsalz* des *Dimethylpyrroldicarbonsäure-Monoäthyläthers*. Aether fällt dasselbe aus der alkoholischen Lösung in schönen Krystalldrusen. Geschieht die Verseifung bei 150 bis 160°, so entstehen Dimethylpyrrol, kohlens. und dimethylpyrroldicarbons. Kalium. Aus der wässerigen Lösung seines Kaliumsalzes fällt verdünnte Schwefelsäure den Monoäthyläther aus. Derselbe krystallisirt aus Alkohol in feinen, über 200° unter Zersetzung schmelzenden, nicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in heifsem Alkohol und Aether löslichen Nädelchen. Die aus ihrem Bleisalze abgeschiedene *Dimethylpyrroldicarbonsäure* krystallisirt aus Wasser oder Aether in glänzenden Prismen mit 3 Mol. Wasser, von denen 2 bei 120° entweichen. Von Wasser und Alkohol wird die Säure ziemlich leicht, von Aether schwerer aufgenommen. Sie schmilzt bei 197° unter Zersetzung und Sublimiren von niedriger

(1) JB. f. 1880, 1127.

schmelzender Nadeln. Das *Blei-* und *Silbersalz* krystallisiren schön. Das erwähnte Dimethylpyrrol ist mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig. Es ist ein fast farbloses, gegen Licht und Luft sehr empfindliches, chloroformähnlich riechendes, bei etwa 160° siedendes Oel, das von Wasser fast nicht, von Alkohol und Aether leicht gelöst wird. Mit Quecksilberchlorid liefert es eine Doppelverbindung als käsigen Niederschlag.

G. L. Ciamician und M. Dennstedt (1) erhielten durch Kochen gleicher Theile *Pyrrol*, Hydroxylamin und kohlens. Natrium in alkoholischer Lösung während mehrerer Stunden, Verdampfen zur Trockne und Ausziehen mit kaltem Wasser einen Rückstand, der beim Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol unter Zuhülfenahme von Thierkohle weifse, bei 173 oder 175,5° (2) schmelzende Krystallkrusten ergab. Die Zusammensetzung der letzteren entsprach der Formel $C_4H_8N_2O_2$, welche Dieselben in $C_4H_4(NHOH)_2$ auflösen. Der Körper entsteht nach der Gleichung: $C_4H_4NH + 2NH_2OH = NH_3 + C_4H_8N_2O_2$.

G. L. Ciamician und P. Silber (3) berichteten über Körper der *Pyrrol*reihe, speciell über Derivate der *α-Carbopyrrolsäure*, $C_5H_5NO_2$. Diese Säure entsteht durch Erhitzen von Pyroll (2 g) mit kohlens. Ammonium (8 g) und Wasser (10 g) während 6 bis 10 Stunden auf 130 bis 140°. Man verjagt aus dem Reactionsproduct durch Erhitzen auf dem Wasserbade den Pyroll- und Ammoniumcarbonatüberschufs, concentrirt, filtrirt, säuert nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt rasch mehreremale mit Aether aus. Dieser hinterläfst beim Verdunsten eine rothbraune Krystallmasse, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 192° (4) schmilzt. Die so erhaltene Säure ist identisch mit der von Schwanert (5) durch Destillation von schleims. Am-

(1) Ber. 1884, 533; Gazz. chim. ital. **14**, 156. — (2) Die Angaben in den beiden Journalen sind verschieden. — (3) Gazz. chim. ital. **14**, 162. — (4) NB. Beim Erhitzen in kurzen geschlossenen Schmelzröhrchen, denn beim Arbeiten mit offenen Röhrchen, oder mit geschlossenen, die aus dem Bade herausragen, sublimirt ein Theil der Säure und der Rest schmilzt bisweilen erst bei 207°. — (5) JB. f. 1860, 267; vgl. auch Ciamician und Silber, JB. f. 1883, 660.

monium erhaltenen Carbopyrrolsäure, wie sich durch die Vergleichung der *Methyläther* (Schmelzpunkt 73°) beider Säuren ergab (siehe unten). Erhitzt man bei der Darstellung der α-Carbopyrrolsäure über 140°, so entsteht neben dieser eine andere Säure, die durch essigs. Blei aus wässeriger Lösung gefällt wird und vielleicht *β-Carbopyrrolsäure* (1) ist. Ueber 150° zerspringen die Röhren meistens. — Dieselben beschrieben einige neue *Salze* der α-Säure. Das *Calciumsalz*, $(C_5H_4NO_2)_2Ca$, krystallisirt aus wässeriger Lösung im Vacuum über Schwefelsäure in kleinen weifsen, wasserfreien Schuppen. Bei der trockenen Destillation mit oder ohne ameisens. Calcium liefert es Pyrrol. Das *Silbersalz* (wasserfrei) scheidet sich aus einem Gemische der wässerigen Lösungen von α-carbopyrrols. Baryum und salpeters. Silber als weifses Pulver, bei grofser Verdünnung dagegen nach einigem Stehen in Form kleiner Nadeln aus. Es löst sich schwer in Wasser und kann mit diesem oder für sich auf 100° erhitzt werden, ohne Veränderung zu erleiden. Durch einstündiges Erhitzen desselben mit Ueberschufs an Methyljodid auf 100° in geschlossenen Röhren erhält man *α-Carbopyrrolsäure-Methyläther*, $C_5H_4(CH_3)NO_2$, zu dessen Isolirung man das Jodmethyl verjagt, den Rückstand mit Aether erschöpft und dessen Verdunstungsrückstand wiederholt aus siedendem Petroleumäther umkrystallisirt. Beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt der Methyläther in langen Nadeln oder dicken Prismen vom Schmelzpunkt 73°. Derselbe löst sich leicht in Aether und Alkohol, wenig in Petroleumäther und Wasser. Der in analoger Weise zu erhaltende *Aethyläther*, $C_5H_4(C_2H_5)NO_2$, bleibt nach Verdunsten seiner Lösung in Benzol lange Zeit flüssig, wird aber bei Berührung mit einem Glasstabe sofort fest. Er schmilzt bei 39° und siedet bei 230 bis 232°, löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Petroleumäther und Benzol, schwer in Wasser. — Bei Behandlung einer Lösung des Methyläthers in siedendem Wasser mit Bromdämpfen entsteht ein flockiger weifser Niederschlag, der nach dem Umkrystallisiren aus kochen-

(1) JB. f. 1880, 811.

dem Alkohol bei 209 bis 210° schmilzt und aus *α-Tribromcarbopyrrolsäure-Methyläther*, $C_4Br_3HNCOOCH_3$, besteht. Derselbe löst sich leicht in Aether und siedendem Alkohol, aus welchem letzteren er in langen dünnen Nadeln krystallisirt. Der Körper löst sich schwer in Petroleumäther und Benzol, fast nicht in siedendem Wasser. Durch Verseifen dieses Aethers mit Kali und Ausfällen der Lösung mit Schwefelsäure erhält man lange farblose Nadeln, die nach dem Aufnehmen mit Aether und Verdunstenlassen des letzteren aus heifsem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt werden. Die so resultirenden langen, bei 140 bis 150° ohne vorheriges Schmelzen sich zersetzenden Nadeln von *α-Tribromcarbopyrrolsäure*, $C_5Br_3H_2NO_2$, lösen sich leicht in Aether, Alkohol und Aceton, nicht in Petroleumäther, schwer in siedendem Wasser. — Läfst man Chloracetyl auf, in viel Petroleumäther (50 Thle.) vertheiltes carbopyrrols. Silber zuerst in der Kälte, sodann in der Wärme reagiren, filtrirt heifs, kocht den Rückstand wiederholt mit Petroleumäther aus, verdampft das Lösungsmittel und krystallisirt die graulichen Blättchen aus Petroleumäther unter Verdunstenlassen des letzteren um, so werden farblose, bei 75° schmelzende, der Formel $C_7H_7NO_3$ eines *Monoacetylderivates* genügende Blätter erhalten. Der in Petroleumäther unlösliche Rückstand giebt an Aether neben einer geringen Menge des bei 75° schmelzenden Körpers α-Carbopyrrolsäure ab. Kochendes Wasser spaltet den neuen Körper leicht in Essigsäure und α-Carbopyrrolsäure, kaltes Wasser langsamer. Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt hinaus, am besten in einem Kohlensäurestrome, zerfällt der Körper in Essigsäure und *Pyrocoll*. Ciamician und Silber halten für die fragliche Verbindung die Formel $C_4H_3NH(COOC_2H_3O)$ eines gemischten Anhydrides von Essigsäure und α-Carbopyrrolsäure für die wahrscheinlichste. — Durch 6stündiges Erhitzen von *α-Carbopyrrolsäure-Methyläther* mit Essigsäureanhydridüberschufs auf 250 bis 260°, Eintragen in Wasser, Neutralisiren mit kohlens. Natrium, Aufkochen, Filtriren, wiederholtes Auskochen des Rückstandes mit Wasser, Ausziehen des Filtrates mit Aether und Umkry-

stallisiren des von diesem Gelösten aus siedendem Wasser werden lange, glänzende, bei 113° schmelzende Nadeln von der Zusammensetzung $C_8H_9NO_3$ eines Acetylderivates des Methyläthers der $\alpha$-Carbopyrrolsäure gewonnen. Das Product löst sich leicht in Alkohol und Aether. Eine Lösung desselben in heifsem Wasser giebt mit salpeters. Silber und Ammoniak einen weifsen Niederschlag von der Zusammensetzung $C_8H_8NO_3Ag$. Daher schreiben Dieselben jenem die Formel $(COCH_3)(C_4H_2NH)(COOCH_3)$ zu und nennen ihn *Pseudoacetyl-α-carbopyrrolsäure-Methyläther*. Beim Verseifen liefert dieser Aether *Pseudoacetyl-α-carbopyrrolsäure*, $(COCH_3)(C_4H_2NH)(COOH)$, welche nach dem Ansäuern der Lösung mit Aether aufgenommen und aus kochendem Toluol umkrystallisirt wird. Die kleinen, glasglänzenden, bei 186° schmelzenden Blättchen derselben sind in Wasser, Aether, Alkohol und Aceton löslich, in siedendem Benzol und Toluol schwer, in Petroleumäther nicht löslich. Ihr *Silbersalz*, $C_7H_6NO_3Ag$, ist ein weifses, in Wasser schwer lösliches Pulver. Das *Bleisalz* fällt in glänzenden kleinen Nadeln auf Zusatz von essigs. Blei zur wässerigen Lösung der Säure aus. Das *Calciumsalz* ($+ 7 H_2O$) krystallisirt aus Wasser in grofsen farblosen Prismen, die an der Luft beständig sind, aber ihr ganzes Krystallwasser über Schwefelsäure verlieren. G. La Valle fand die Krystalle triklin. a : b : c war = 1,55785 : ? : 1, $\alpha = 78°56'$, $\beta = 59°35'$, $\gamma = 98°10'$, $\xi = 107°59'42''$, $\eta = 123°18'32''$ und $\zeta = 73°36'$. Die beobachteten Formen waren (100), (001), (010), $(\bar{1}01)$ und $(\bar{5}04)$, die gemessenen Winkel : (001) : (010) = 78°56', (001) : (100) = 59°35', (100) : (010) = 98°10' und (001) : $(\bar{1}01)$ = 81°25'. Die Krystalle bilden immer eine Combination der drei Pinakoïde, einige sind nach der Axe y, andere nach z entwickelt. $(\bar{1}01)$ ist mehr entwickelt, während $(\bar{5}04)$ seltener auftritt und nur einer Linie gleicht.

G. L. Ciamician und M. Dennstedt (1) berichteten weiter (2) über die Producte der Einwirkung von Essigsäure-

(1) Ber. 1884, 432; Gazz. chim. ital. 14, 78. — (2) JB. f. 1883, 653.

anhydrid auf *Pyrrol*. Für das *Pseudoacetylpyrrol* halten Dieselben die Formel $(CH_3)-CO-C_4H_3=NH$ für die wahrscheinlichste, da man beim Kochen einer Lösung der Verbindung in Methylalkohol mit salzs. Hydroxylamin und kohlens. Natrium leicht eine bei 145 bis 146° schmelzende Substanz von der Constitution $(CH_3)-C\equiv[=C_4H_3=NH, =NOH]$ erhält. Durch Erhitzen des Pseudoacetylpyrrols mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohre auf 240 bis 250° erhält man einen aus Wasser in feinen, bei 161 bis 162° schmelzenden Nadeln krystallisirenden Körper von der Formel $C_4H_2(COCH_3)_2NH$, der noch ein durch Silber vertretbares Wasserstoffatom enthält. — Ganz dem Essigsäureanhydrid analog reagirt das Benzoësäureanhydrid mit Pyrrol. Beim Erhitzen von Pyrrol mit Benzoësäureanhydrid und benzoës. Natrium auf 200 bis 240° entstehen zwei Verbindungen. Die eine ist flüssig und riecht nach Benzaldehyd, während die andere bei 77 bis 78° schmelzende Nadeln bildet. Letztere hat die Formel $C_6H_5CO-C_4H_3NH$ und liefert eine Silberverbindung. — Durch Kaliumhydrat sind diese Verbindungen des Pyrrols mit Säureanhydriden nicht zersetzbar. Mit Aldehyden liefern sie Condensationsproducte.

Dieselben (1) gewannen durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit *Pyrrol* in geschlossenen Röhren auf 180 bis 190° oder besser durch Erhitzen eines Gemisches molekularer Mengen beider Körper mit überschüssigem Eisessig eine Verbindung von der Formel $C_{12}H_7NO_2$, die aus kochendem Alkohol in feinen gelben, bei 240 bis 241° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Beim Kochen mit Kalilauge löst sie sich unter Entstehen des Kaliumsalzes einer neuen Säure, $C_{12}H_9NO_3$, welche letztere in reinem Zustande eine weiße, krystallinische, gegen 180° unter Zersetzung schmelzende Masse bildet. Beim Erhitzen geht sie unter Wasserabspaltung wieder in das Anhydrid $C_{12}H_7NO_2$ über. Für dieses, welches kein Silbersalz liefert, nehmen Dieselben die Constitution $C_6H_4=[-CO-C_4H_3N-CO-]$ und für die

(1) Gazz. chim. ital. 14, 267.

aus ihm entstehende Säure die Formel $C_6H_4$=[-CO-$C_4H_3$NH, -COOH] an.

G. L. Ciamician und P. Silber (1) untersuchten die Einwirkung von unterbromigs. und unterchlorigs. Alkalien auf *Pyrrol*. 10 g Pyrrol wurden in ein Liter wässeriger Natriumhypochloritlösung (enthaltend 25 g actives Chlor) gegossen. Nach 24stündigem Stehen unter häufigem Umschütteln destillirt man mit Wasserdampf, wobei Ammoniak, Pyrrol und gechlorte Producte desselben übergingen, säuert die rückständige Lösung an und destillirt nochmals mit Wasserdampf. Jetzt ging *Tetrachlorpyrrol* (2) über. Der Rückstand gab nach dem Filtriren an Aether ein im Vacuum über Schwefelsäure erstarrendes, an der Luft sofort zerfließendes Oel ab. Bei der Destillation desselben im Kohlensäurestrom ging zuerst eine Flüssigkeit, später ein fester Körper über, der nach dem Abpressen, nochmaligem Destilliren und Sublimiren farblose, bei 119 bis 120° schmelzende Blättchen bildete. Es lag das *Anhydrid*, $C_4Cl_2O_3$, der *Dichlormaleïnsäure* (3) vor. Dasselbe löst sich in Wasser nach einiger Zeit unter Bildung der Säure. — Bei analogem Arbeiten mit Kaliumhypobromit, nur mit dem Unterschiede, daß nach 24stündigem Stehen mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht wurde, gingen bei der Destillation mit Wasserdampf Ammoniak, Pyrrol und gebromte Pyrrole über und die angesäuerte rückständige Lösung gab bei nachheriger Destillation mit Wasserdampf Brom in beträchtlicher Menge. Dem Rückstande entzog Aether eine krystallinische, hellgelbe Substanz, die nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser und aus Alkohol bei 225° schmolz und sich als *Dibrommaleïnsäureïmid*, $C_4Br_2O_2$NH, (4) erwies. Die Mutterlauge vom letzteren lieferte beim Verdampfen auf dem Wasserbade noch etwas von dieser Verbindung und beim Verdunsten des Filtrates im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Trockne anscheinend *Dibrommaleïnsäure*.

(1) Gazz. chim. ital. **14**, 356; Ber. 1884, 1743. — (2) JB. f. 1883, 662; dieser JB.: Säuren der Fettreihe. — (3) JB. f. 1883, 664. — (4) Dieser JB.: Säuren der Fettreihe.

D i e s e l b e n (1) erhielten aus *Pyrrol* und *Isatin*, nicht nur in einer Lösung in stark verdünnter Schwefelsäure (2) sondern auch in Eisessig-Lösung, einen *blauen Farbstoff*. Man löst Isatin (2 Thle.) in Eisessig (50 Thln.) in der Wärme, setzt in der Siedehitze Pyrrol (1 Thl.) hinzu, giefst die sofort dunkelblau gewordene Flüssigkeit in viel Wasser, neutralisirt nahezu mit kohlens. Natrium und filtrirt den als feines Pulver ausfallenden dunkelblauen Farbstoff ab. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen wird derselbe in kochendem Eisessig gelöst und die Lösung vorsichtig verdampft, bis sich die blaue Substanz abzuscheiden beginnt. Das nach dem Trocknen schwarze, beim Reiben metallglänzend werdende Pulver löst sich in siedendem Alkohol sehr schwer, unter Hinterlassung einer geringen Menge eines in Alkohol und Eisessig unlöslichen schwarzen Pulvers. Aus der eingedampften Lösung erhält man beim Erkalten ein feines dunkelblaues Pulver, welches nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure der Formel $C_{24}H_{18}N_4O_3$ genügt. Die Substanz ist in Eisessig, Phenol, siedendem Alkohol und starker Schwefelsäure löslich. Letztere Lösung setzt jedoch bald ein schwarzes Pulver ab. Aether löst den Körper nicht, Zinkstaub entfärbt seine essigs. Lösung. Die Verbindung entsteht vielleicht nach der Gleichung : $C_{16}H_{10}N_2O_4 + 2C_4H_5N - H_2O = C_{24}H_{18}N_4O_3$.

V. M e y e r und O. S t a d l e r (3) machten Mittheilungen über *Pyrrolfarbstoffe* (4). Der Stickstoffgehalt des bereits früher aus *Pyrrol* und *Isatin* erhaltenen Farbstoffes differirte von dem, aus der von C i a m i c i a n und S i l b e r (4) vorläufig aufgestellten Formel berechneten um etwa 2 Procent. — M e y e r und S t a d l e r haben jetzt auch das Pyrrol auf *Chinone* einwirken lassen. *Phenanthrenchinon* in essigsaurer Lösung liefert mit Pyrrol und verdünnter Schwefelsäure einen braunen

(1) Ber. 1884, 142. — (2) Vgl. V. M e y e r, JB. f. 1883, 852; vgl. ferner die folgende Abhandlung. — (3) Ber. 1884, 1034. — (4) JB. f. 1883, 852; vgl. auch die vorige Abhandlung.

Niederschlag, den Chloroform mit schön rothvioletter Farbe löst. *Benzochinon* giebt mit Pyrrol in wässeriger Lösung einen violetten, in Wasser und Aether löslichen, durch Chlornatrium fällbaren, höchst unbeständigen Farbstoff, in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure dagegen sogleich einen dunkelgrünen, in Aether unlöslichen Niederschlag, dessen Stickstoffgehalt der Formel $C_{10}C_7NO$ entspricht. Das Filtrat enthält im zweiten Falle Hydrochinon in reichlicher Menge.

Die Abhandlung von G. L. Ciamician und P. Silber (1) über die Synthese des *Pyrocolls* ist auch in ein anderes Journal (2) übergegangen.

Um zu entscheiden, ob eine Base der *Pyridinreihe* angehört, erwärmt man nach A. W. Hofmann (3) einige Tropfen davon mit etwas Jodmethyl, mischt das entstehende Ammoniumjodid mit etwas Kaliumhydratpulver und wenig Wasser zu einem dicken Brei und erwärmt diesen gelinde. Sind Pyridinbasen zugegen, so tritt ein höchst charakteristischer stechender Geruch auf, der die Nasenschleimhaut stark angreift. Die Reaction läfst minimale Mengen Pyridinbasen erkennen. — Auch die *Chinolinbasen* geben bei ähnlicher Behandlung eigenthümlich riechende Dämpfe, deren Geruch aber mit dem von den Pyridinbasen entwickelten nicht zu verwechseln ist.

Oechsner de Coninck und J. Ch. Essner (4) halten die übliche Auffassung des *Pyridins* als ein Monosubstitutionsderivat des Benzols für nicht correct, sondern nehmen in demselben einen besonderen Kern an. Sie kommen zu diesem Schlusse durch Betrachtungen über die Isomerieverhältnisse von Körpern der Pyridinreihe und ihrer Derivate.

A. Hantzsch (5) erhielt aus *Phenyllutidindicarbonsäure-Aethyläther* (6), dargestellt aus Benzaldehyd, Ammoniak und Acetessigäther, durch Verseifen und nachherige Oxydation mit übermangans. Kalium eine Phenylpyridintetracarbonsäure und

(1) JB. f. 1883, 659. — (2) Ber. 1884, 103. — (3) Ber. 1884, 1908. — (4) Bull. soc. chim. [2] 41, 175. — (5) Ber. 1884, 1512. — (6) JB. f. 1883, 671.

aus dieser durch Destillation mit Kalk ein (γ-)*Phenylpyridin*, welches sich als p-Derivat erwies. Dies beweist, dafs bei der Synthese von Pyridinderivaten aus Acetessigäther und Aldehydammoniaken der Stickstoff der letzteren zum Aldehydradical wahrscheinlich in die p-Stellung tritt. Daraus würde weiter folgen, dafs das Stickstoffatom im Pyridin nicht, wie seither angenommen wurde, nur mit zwei, sondern mit drei Methinradicalen in Verbindung steht. — Das *Kaliumsalz* der *Phenyllutidindicarbonsäure*, $C_5N(C_6H_5)(CH_3)_2(COOK)_2$, ist in Alkohol leicht löslich. Aether fällt es daraus partiell in weifsen, luftbeständigen Nädelchen. Wird das Salz mit 4 Mol. übermangans. Kalium oxydirt, so entsteht eine *Phenylpyridintetracarbonsäure*, $C_5N(C_6H_5)(COOH)_4$, deren *dreifach saures Kaliumsalz*, $C_5N(C_6H_5)(COOH)_3(COOK) . H_2O$, aus dem Filtrate nach dem Einengen durch concentrirte Salpetersäure als körnig krystallinischer Niederschlag gefällt wird. Das Salz löst sich schwer in kaltem, etwas leichter in heifsem Wasser. Die freie Säure bildet kleine, glänzende Krystalle, die 3 Mol. Krystallwasser enthalten. Bei 205 bis 207 schmilzt sie unter lebhafter Zersetzung. Reines Wasser löst sie sehr leicht. In ihren neutralisirten Lösungen erzeugen nur Quecksilberoxydul-, Blei- und Silbersalze in der Kälte sofort Fällungen. Eisenchlorid fällt in der Wärme weifsgelbe Flocken, schwefels. Cadmium einen krystallinischen glänzenden Niederschlag. In siedender Lösung erzeugt Kupfersulfat Fällung des neutralen *Kupfersalzes* ($+ 7 H_2O$) als schweres, krystallinisches, himmelblaues Pulver, das einmal abgeschieden in Wasser fast unlöslich ist. Bei 190° enthält es noch Wasser, gegen 200° beginnt die Zersetzung. Chlorbaryum fällt aus heifsen Lösungen der Tetracarbonsäuresalze auch in Gegenwart von überschüssigem Ammoniak ein krystallinisches, schwer lösliches *Baryum-Ammoniumdoppelsalz*, $[C_5N(C_6H_5)(COO)_3(COONH_4)]_2 Ba_3 . 6 H_2O$, das kaltes Wasser etwas mehr als heifses löst. Bei 130° entweicht das Wasser vollständig. Das Kaliumsalz der Säure liefert bei der Destillation mit Aetzkalk im Wasserstoffstrome ein bei 77 bis 78° schmelzendes, bei 274 bis 275° (uncorr.)

siedendes, drittes (1) *Phenylpyridin*, $C_5N(C_6H_5)H_4$, welches mit $\gamma$- bezeichnet wird. Heifses Wasser löst dasselbe ziemlich reichlich, Wasserdämpfe führen es nicht mit fort. Das in Nadeln krystallisirende *Chlorhydrat* ist luftbeständig, das körnige fast unlösliche *Chloroplatinat* krystallwasserfrei. Das feine gelbe Nadeln bildende *Pikrat* ist in siedendem Wasser und Alkohol sehr schwer löslich, schmilzt bei 195 bis 196° und zersetzt sich erst über 220°. Das *Dichromat*, $(C_{11}H_9N)_2 . H_2Cr_2O_7$, krystallisirt aus heifsem Wasser in langen, orangefarbigen, gegen 155° schmelzenden Nadeln, die in gröfserer Menge erhitzt plötzlich unter lebhaftem Sprühen sich zersetzen. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat ergiebt das $\gamma$- Phenylpyridin Isonicotinsäure, es ist also ein *Para*derivat, da diese Säure die p-Carbonsäure des Pyridins ist (2).

Ad. Monari (3) erhielt mit Quecksilberchlorid, Jodcadmium, Chlorzink und anderen Salzen von Schwermetallen *Doppelsalze* des *Pyridins* und seines Chlorhydrates. Ein *Quecksilberchlorid*doppelsalz, $C_5H_5N . HCl . 2 HgCl_2$, entsteht aus salzs. Pyridin und Quecksilberchlorid; es bildet ein nadelförmiges weifses Salz, das namentlich in angesäuertem Wasser etwas löslich ist. In der Hitze erleidet das Salz Zersetzung. Ein anderes Quecksilberchloriddoppelsalz, $(C_5H_5N)_2 . 3 HgCl_2$, fällt beim Mischen der wässerigen Lösungen von freiem Pyridin und Quecksilberchlorid in weifsen, nadelförmigen Krystallen aus. Pyridin fällt aus *Jodcadmium*lösungen ein weifses, nadelförmiges Doppelsalz, $(C_5H_5N)_2 . CdJ_2$, aus; salzs. Pyridin vermag diefs nicht, auch nicht bei Anwendung alkoholischer Lösungen. Ebenso verhalten sich das Pyridin und sein Chlorhydrat gegen Chlorzink. Das Doppelsalz hat eine der Formel $(C_5H_5N)_2 . ZnCl_2$ entsprechende Zusammensetzung. Auch Quecksilberjodid giebt mit Pyridin ein schönes, weifses, nadelförmiges Doppelsalz, das aber sehr veränderlich ist. Das Pikrat des Pyridins ist gelb.

(1) JB. f. 1883, 1328 f. — (2) Ueber Isonicotinsäure vgl. JB. f. 1881, 761; f. 1883, 675. — (3) Rev. chim. med. farm. 3, 190.

Oechsner de Coninck (1) hat *Pyridinammoniumjodide* mit Alkalien zersetzt. Destillirt man die Jodmethylate und Jodäthylate der vom Brucin und vom Cinchonin abstammenden Pyridinbasen mit einem geringen Ueberschufs an Kaliumhydrat und wenig Wasser, so kann man drei Reactionsphasen unterscheiden. Zuerst bilden sich neutrale *Farbstoffe*, sodann Pyridinhydrüre und schliefslich bei hoher Temperatur treten brennbare Gase auf (Methan resp. Aethan). Zunächst wurden nur die Farbstoffe untersucht, und zwar ausgehend vom *β-Lutidin*, *α-* und *β-Collidin* (aus Brucin und Cinchonin), *α-Picolin* und *γ-Lutidin* (aus Steinkohlentheer). Am besten setzt man den mit Aether gewaschenen und bei niedriger Temperatur getrockneten Jodmethylaten oder -äthylaten einen geringen Ueberschufs von festem Kaliumhydrat und sodann Wasser hinzu, bis die Masse flüssig wird. Bereits in der Kälte tritt eine braunröthliche bis lebhaft rothe Färbung ein. Beim Erhitzen im Sandbade gehen die Farbstoffe mit dem Wasserdampf über und können dem Destillate durch Schütteln mit Aether entzogen werden. Die Lösungen derselben in Methyl- oder Aethylalkohol werden durch Säurezusatz lebhafter gefärbt, während ihre Farbe durch Alkalilaugen in ein schmutziges Roth übergeführt wird. Die Reaction der Lösungen ist die neutrale. Die Farbstoffe aus den Brucin- und Cinchoninabkömmlingen färben Seide in essigsaurem Bade strohgelb bis orange oder hellbraun. Die aus Steinkohlentheer derivirenden zeigen dieselben Nüancen, färben aber anscheinend weniger stark. – *α-Picolinjodäthylat* liefert einen in Alkoholen mit tiefrother Farbe löslichen und in dieser Lösung schwach gelb fluorescirenden Farbstoff. Die gelborange gefärbte wässerige Lösung zeigt schöne grüne Fluorescenz. — *β-Lutidinjodmethylat* liefert ein in Alkoholen mit rother, in Wasser mit oranger Farbe und Fluorescenz in Blaugrün lösliches Product. *β-Lutidinjodäthylat* ergiebt bei der Destillation ein in Aether mit oranger Farbe lösliches Product, während die rückständige Flüssigkeit sich in Alkohol zu einer tiefrothen, in

(1) Bull. soc. chim. [2] 42, 177.

Gegenwart von Säuren stark fluorescirenden Flüssigkeit löst. — Bei der Destillation von *γ-Lutidinjodäthylat* sublimirt eine cantharidenglänzende feste Substanz, die bei Steigen der Temperatur verschwindet. Die alkoholischen Lösungen des rothen Endproductes fluoresciren schwach grünlich. — *α-Collidinjodäthylat* erzeugt ein Purpurroth, dessen alkoholische Lösungen tief grün fluoresciren. Beim Eingiefsen derselben in viel mit Essigsäure versetztes Wasser tritt eine sehr schöne und intensive orange Färbung auf, die sehr beständig ist. — *β-Collidinjodmethylat* liefert ein tiefes Roth, dessen alkoholische Lösungen leicht grün fluoresciren. Die Fluorescenz wird beim Stehen der Flüssigkeiten stärker, die Farbe ist unbeständig. Die gelbe wässerige Lösung wird durch Säuren orange und fluorescirt dann hellgrün. Bei der Destillation desselben Jodmethylats mit Natron und späterer Extraction mit Aether resultirt eine rothorange gefärbte Lösung. Alkohole nehmen das Product mit orangerother Farbe ohne Fluorescenz auf. Salzsäure führt die gelbe Farbe der wässerigen Lösung in ein lebhaftes Orange über, ohne Fluorescenz hervorzurufen. *β-Collidinjodäthylat* ergiebt ein tiefes Rothbraun, dessen rothe Alkohollösungen von schwach oranger Fluorescenz nach Essigsäurezusatz viel stärker fluoresciren. Die Methylalkohol-Lösung giebt beim Eingiefsen in saures Wasser eine orange Färbung. — Die Verdunstungsrückstände der Aetherlösungen dieser verschiedenen Farbstoffe sind harzig, werden an der Luft schwarz, lösen sich dann nicht mehr ganz in Alkoholen und anscheinend schwerer als zuvor in Aether.

O. Fischer und E. Renouf (1) erhielten bei der Darstellung der *Pyridinmonosulfosäure* (2) aus *Pyridin* höchstens 50 Proc. Ausbeute. — Zur Darstellung des *(β-)Oxypyridins* daraus mischen Dieselben (3) die Sulfosäure mit 2 Thln. Aetzkali, rühren mit wenig Wasser zu einem Brei an und erhitzen vorsichtig bis die anfangs hellgelbe Schmelze, die später dunkler wird, ziemlich plötzlich grünlich gefärbt erscheint. Der neutralisirten

(1) Ber. 1884, 763. — (2) JB. f. 1883, 1289. — (3) Ber. 1884, 763, 1896.

Lösung der Schmelze entzieht Aether das Oxypyridin sehr leicht. Beim Auskochen des Oxypyridins mit Wasser hinterbleibt gewöhnlich eine geringe Menge eines im Wasser sehr schwer löslichen, aus Benzol in schönen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 185° krystallisirenden Körpers, der vielleicht ein Dioxypyridin ist. Das der wässerigen Lösung durch Aether entzogene β-Oxypyridin schmolz nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Benzol bei 124,5° und liefs sich unzersetzt destilliren und sublimiren. Das Product bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln. Die *Salze* mit Säuren sind sehr leicht löslich. Das *salzs. Salz* läfst sich nur durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die trockne ätherische Lösung des Oxykörpers erhalten. Es bildet alsdann einen weifsen krystallinischen Niederschlag. Das *Platindoppelsalz* krystallisirt beim Stehen seiner concentrirten Lösung über Aetzkalk in schönen, gelben, sehr leicht in Wasser und Alkohol löslichen Nadeln. Das *Oxalat* bildet gelbliche, bei 175° schmelzende, leicht in Wasser, schwer in absolutem Alkohol lösliche Nadeln. Das in gelben Nadeln krystallisirende *Pikrat* löst sich ziemlich schwer in Alkohol. Bei der Destillation des β-Oxypyridins über Zinkstaub entsteht Pyridin. Eine stark verdünnte wässerige Oxypyridinlösung läfst auf Zusatz von Bromwasser in geringem Ueberschusse zunächst ein Harz ausfallen. Das durch schweflige Säure vom Bromüberschufs befreite Filtrat scheidet das schwer lösliche, in seideglänzenden, farblosen, bei 58° schmelzenden Nadeln krystallisirende *Bromhydrat* eines *Dibromoxypyridins* aus. Eine Lösung von kohlens. Natrium nimmt den Körper auf, Aether entzieht dieser Lösung das freie Dibromid. Aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol krystallisirt dieses in farblosen, weichen, sehr leicht in Wasser und Alkohol, fast nicht in Benzol löslichen Nadeln. Etwas über 200° schmilzt der Körper unter Zersetzung. Das *salzs. Salz* ist schwer löslich, es gleicht sehr dem Hydrobromid. Das *Sulfat* bildet in Alkohol und Wasser leicht, das *Chloroplatinat* sehr leicht lösliche Blättchen, das *Oxalat* in Alkohol sehr schwer lösliche farblose, das *Pikrat* in Alkohol ziemlich schwer lösliche gelbe Nadeln. Bei einstündigem Erhitzen des Oxypyri-

dins mit der berechneten Menge Jodmethyl im geschlossenen Rohre auf 100° entsteht das *Jodmethylat*, $C_5H_5NO . CH_3J$, das aus Aetheralkohol in langen gelblichweifsen Nadeln krystallisirt. Das daraus durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd in wässriger Lösung, starkes Eindampfen des Filtrats mit Salzsäure und Zusatz von Aetheralkohol in farblosen Nadeln erhaltene *Chlormethylat* bildet ein in Alkohol schwer lösliches, aus verdünntem Alkohol in dicken orangefarbigen Prismen krystallisirendes *Platindoppelsalz*, $(C_6H_8NOCl)_2 . PtCl_4$. Oxypyridinkalium liefert beim Erhitzen mit Bromäthyl in alkoholischer Lösung *Aethoxypyridin*, $C_7H_9NO$. Zur Isolirung desselben säuert man mit Schwefelsäure schwach an, destillirt den Alkohol und sodann mit Wasserdampf, nach dem Versetzen mit Alkali, den neuen Körper ab. Die Substanz bildet ein farbloses, an der Luft rasch gelb werdendes Oel; sie ist eine starke Base. Ihr *Platindoppelsalz* stellt schöne Prismen vom Schmelzp. 192° vor. Das *Acetoxypyridin*, $C_5H_4(C_2H_3O)NO$, ist ein fast farbloses, bei 210° (uncorr.) siedendes, leicht in Säuren und Wasser lösliches Oel. Das *Chlorhydrat* und das *Chloroplatinat* sind in Wasser und Alkohol leicht löslich. Das etwas schwerer lösliche *Oxalat* krystallisirt aus Alkohol in warzenförmig gruppirten Nadeln. Behandelt man das β-Oxypyridin in salzs. Lösung mit Zinn, so tritt nach dem Versetzen mit Alkali Piperidingeruch auf, ohne dafs sich jedoch dieses Alkaloïd mit Sicherheit nachweisen liefse. Der gröfste Theil des Oxykörpers bleibt unverändert. Auch mit Hülfe von Natrium und Alkohol gelang die vollständige Reduction des Oxypyridins zu Oxypiperidin nicht.

A. Hantzsch (1) machte weitere (2) Mittheilungen über Spaltungsproducte von *Pyridinverbindungen*. Zunächst lieferte Er den Beweis, dafs dem *Methylpseudolutidostyril* (3) thatsächlich dieser Name zukommt, indem es sich in *Pseudolutidostyril* und in ein *Lutidin* überführen liefs. Zur Darstellung des Pseudolutidostyrils, $CH \equiv [-C(CH_3)=CH-CO-NH-C(CH_3)=]$, wird das Chlorhydrat des Methylpseudolutidostyrils, am besten unter

(1) Ber. 1884, 2903. — (2) Dieser JB. S. 646. (3) Daselbst S. 648.

Rückflufs, in einem starken Salzsäurestrome gekocht, bis die concentrirte wässerige Lösung einer Probe mit starker Kalilauge keine ölige Fällung mehr, sondern bei starkem Ueberschusse der Lauge höchstens noch glänzende Flitter ergiebt. Um das alsdann meistens noch in geringer Menge vorhandene Ausgangsmaterial zu entfernen, löst man zweckmäfsig das rohe Gemisch der Chlorhydrate in absolutem Alkohol, setzt absoluten Aether bis zur beginnenden Trübung und dann vorsichtig alkoholische Platinchloridlösung zu, bis auch bei einigem Stehen kein weiterer Niederschlag entsteht. Das Filtrat, welches das Chloroplatinat des Pseudolutidostyrils enthält, befreit man durch Schwefelwasserstoff vom Platin und durch Schütteln mit Silberoxyd von der Salzsäure. Beim Verdampfen ergiebt es das Pseudolutidostyril, welches nach wiederholtem Umkrystallisiren aus wenig siedendem Alkohol und dem Waschen mit Aether bei 180° schmilzt, sich leicht in Wasser und Alkohol löst und nicht zerfliefslich ist. Es krystallisirt aus Wasser in feinen Fasern, aus Alkohol in glänzenden langen Nadeln, die luftbeständig sind. Aether nimmt es sehr schwer, Benzol kaum auf. Das Sieden erfolgt bei 303 bis 305° ohne Zersetzung. Die Verbindung vereinigt sich mit Säuren und Basen. Mit Kalilauge giebt sie unter anfänglicher Lösung eine in überschüssiger Lauge schwer lösliche Verbindung in silberglänzenden Flittern. Das in Wasser und Alkohol leicht lösliche *Chlorhydrat*, $C_7H_9ON . HCl$, scheint 2 Mol. Krystallwasser zu binden; es stellt kurze dicke Prismen vor. Das *Platindoppelsalz*, $(C_7H_9ON . HCl)_2 . PtCl_4$, bildet in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche, kurze, säulenartige Krystalle von bräunlicher Farbe. Es bindet weder Wasser noch Alkohol. Durch Lösen des Pseudolutidostyrils in der äquivalenten Menge Natriummethylat und Kochen mit etwas überschüssigem Jodmethyl, bis die alkalische Reaction verschwindet, läfst sich wieder Methylpseudolutidostyril gewinnen. Jener Körper ist also thatsächlich als Pseudolutidostyril und nicht als ein Oxylutidin aufzufassen. Bei der Destillation seines Chlorhydrates mit 10 Thln. Zinkstaub im Wasserstoffstrome geht neben etwas Ammoniak ein *Lutidin*, $C_5H_3(CH_3)_2N$, über.

Dasselbe bildet eine durchdringend riechende, farblose, bei 154 bis 155° siedende Flüssigkeit, die sich leicht in kaltem, nicht in kochendem Wasser löst. Das in Wasser ziemlich leicht lösliche *Chloroplatinat*, $(C_7H_9N . HCl)_2 . PtCl_4$, krystallisirt aus solchem in bräunlichen oder dunkelorange gefärbten Tafeln, die wasserfrei sind und bei 216 bis 217° unter starker Zersetzung schmelzen. Das *Golddoppelsalz* krystallisirt schwer, das *Chromat* nicht; das *Chlorhydrat* und *Bromhydrat* erscheinen in sehr feinen, leicht zerfließlichen Nadeln. Das in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter lösliche *Pikrat* bildet hellgelbe, bei 176 bis 179° schmelzende Nadeln. Das vorliegende Lutidin ist eine starke Base, die viele Metalloxyde aus ihren Salzen abscheidet. Hantzsch hält es für das erste zweifellos einheitliche unter den bekannt gewordenen *Dimethylpyridinen*. — Bei der Oxydation des *Methylpseudolutidostyrils*, welche 4 Mol. Kaliumpermanganat beansprucht und leicht erfolgt, in warmer verdünnter Lösung entstehen Essigsäure, Kohlensäure, *Methyloxaminsäure* (1) und eine andere, noch nicht näher untersuchte, syrupöse *Säure*. Um die beiden letzteren Säuren zu isoliren, säuert man die Oxydationsflüssigkeit schwach mit Salzsäure an, dampft zur Syrupconsistenz ein, extrahirt mit Aetheralkohol, befreit des letzteren Verdampfungsrückstand durch Silberoxyd von der Salzsäure und durch Schwefelwasserstoff von etwas gelöstem Silber, neutralisirt genau mit Barytwasser, dampft ein und läßt längere Zeit stehen. Es krystallisirt alsdann das *methyloxamin-Baryum*, $(C_3H_4NO_3)_2Ba . 2 H_2O$, in großen, diamantglänzenden Krystallen aus. Aus der Mutterlauge fällt Alkohol noch einen Rest dieses Salzes. Das *Baryumsalz* der anderen Säure krystallisirt ebensowenig wie diese selbst. Beide liefern beim Kochen mit überschüssigem Alkali Methylamin, also ist auch diese Säure eine methylirte Aminsäure. Diese zwei methylirten Aminsäuren bilden das Hauptproduct bei der Oxydation des Methylpseudolutidostyrils. — Der aus Benzaldehydammoniak und Acetessigäther entstehende *Phenyllutidindicarbonsäureäther*

(1) JB. f. 1881, 908.

vereinigt sich mit Jodmethyl selbst bei Temperaturen über 200° nicht, wohl aber der *Phenyllutidinmonocarbonsäureäther*. Um aus dem Di- den Monocarbonsäureäther zu erhalten, führt man jenen zunächst in den sauren Dicarbonsäureäther über und destillirt diesen, wobei er in Kohlensäure und den Monocarbonsäureäther zerfällt. Der *saure Phenyllutidindicarbonsäureäther*, $C_5N(C_6H_5)(CH_3)_2(CO_2C_2H_5)(COOH)$, läfst sich aus dem neutralen Aether, $C_5N(C_6H_5)(CH_3)_2(CO_2C_2H_5)_2$, durch anhaltendes Kochen mit etwas weniger als der 1 Mol. entsprechenden Menge alkoholischer Kalilauge gewinnen. Nach dem Verjagen des Alkohols setzt man Wasser und dem Filtrate die 1 Mol. entsprechende Menge Salzsäure hinzu, wodurch der saure Aether als krystallinische Masse völlig ausgefällt wird. Aus Alkohol erscheint derselbe in glänzenden, würfelähnlichen, bei 179 bis 180° schmelzenden Krystallen, die sich schwer in kaltem Alkohol und Aether, leicht in heifsem Alkohol, spurenweise in siedendem Wasser lösen. Alkali- und Ammoniaklösungen nehmen den sauren Aether leicht auf. Die neutralen Lösungen geben mit Zink- und Cadmiumsalzen einen aus mikroskopischen, zu Rosetten vereinigten Nädelchen bestehenden Niederschlag, mit Silber-, Quecksilberoxyd- und -oxydulsalzen eine weifse, mit Kupfersalzen eine fast unlösliche, amorphe, hellviolette Fällung. Erhitzt man die Aethersäure für sich auf 250 bis 270°, so geht sie unter lebhafter Kohlensäureentwicklung glatt in *Phenyllutidinmonocarbonsäureäther*, $C_5N(C_6H_5)H(CH_3)_2(CO_2C_2H_5)$, über. Dieser ist eine bei 316 bis 320° siedende, helle, dicke Flüssigkeit, die sich in verdünnten Säuren leicht unter Bildung schlecht oder nicht krystallisirender *Salze* löst. Das *Chloroplatinat*, $(C_{16}H_{17}O_2N)_2 . 2HCl . PtCl_4$, wird aus einer mit überschüssigem Platinchlorid versetzten, verdünnten salzsauren Lösung des Aethers beim freiwilligen Verdunsten über Schwefelsäure in hellrothen, kugeligen, unter Zersetzung bei 196° schmelzenden Aggregaten erhalten. Kocht man den Aether mit überschüssiger alkoholischer Kalilösung, so resultirt die freie *Phenyllutidinmonocarbonsäure*, $C_5N(C_6H_5)H(CH_3)_2(COOH)$. Um diese zu isoliren, fällt man den Kaliüberschufs durch Einleiten von Koh-

lensäure aus, verjagt aus dem Filtrate den Alkohol, löst in Wasser und scheidet die Säure bei 70 bis 80° mit schwefels. Kupfer in geringem Ueberschusse ab. Aus dem resultirenden Kupfersalze erhält man durch Zersetzung mit Wasser und Schwefelwasserstoff, Eindampfen und rasches Erkaltenlassen des Filtrates die freie Säure in weichen, seideglänzenden Nadeln, die aus heifsem Wasser, worin sie sehr leicht löslich sind, in glänzenden kleinen, 2 Mol. Krystallwasser enthaltenden Prismen wieder erscheinen. Die Säure verliert bei 120 bis 130° das Wasser und schmilzt bei 189 bis 190°. Das *Kaliumsalz* ist auch in Alkohol leicht löslich. Die *Salze* der meisten Schwermetalle sind in Wasser leicht löslich, aufser denen des *Kupfers*, $(C_{14}H_{12}O_2N)_2Cu$, der Sesquioxyde, des *Silbers*, des *Quecksilberoxyds* und des *Cadmiums*, von denen das letztere erst in der Hitze ausfällt. Das Kaliumsalz ergiebt mit Kupfersalzen in wässerigen Lösungen in der Kälte eine mäfsig starke grünlichblaue, gelatinöse Fällung, die bei 70 bis 80° violett und pulverig wird. Das *Platindoppelsalz*, $(C_{14}H_{13}O_2N)_2 . 2HCl . PtCl_4 . H_2O$, stellt ziemlich leicht lösliche, orangerothe, rechtwinkelige Prismen vor, die bei 110 bis 115° unter Verlust des Wassers gelb werden. — Wird der Phenyllutidinmonocarbonsäureäther mit Jodmethyl (1 Thl.) mehrere Stunden auf 100° erhitzt, so entsteht sein *Methylammoniumjodid*, $C_5N(C_6H_5)H(CH_3)_2(COOC_2H_5) . CH_3J$, in Form einer compacten Masse feiner Nadeln. Dieses löst sich in kaltem Wasser und Alkohol sehr schwer, leichter in den siedenden Flüssigkeiten und kann daraus leicht umkrystallisirt werden. Die langen glänzenden Nadeln schmelzen unter Zersetzung bei 205 bis 206°. Kaliumhydrat verwandelt den Körper, in heifser alkoholischer Lösung am vollständigsten, in *Methylcarbophenyllutidyliumdehydrid*, $C_5H(NCH_3)(C_6H_5)(CH_3)_2(CO_2)$. Man isolirt dieses durch Ausfällen des Kaliüberschusses mit Kohlensäure, Verjagen des Alkohols, Waschen des Rückstandes mit Wasser und Umkrystallisiren der getrockneten braunen Masse aus siedendem Benzol. Die gewöhnlich resultirenden breiten Tafeln des Körpers enthalten 1 Mol. Krystallbenzol, welches sie beim Herausnehmen aus der Flüssigkeit

unter Trübwerden rasch verlieren. Bei rascher Krystallisation scheidet sich der Körper benzolfrei aus. Sein Schmelzpunkt ist 160 bis 161°. Heifses Benzol sowie Alkohol lösen ihn leicht, siedendes Wasser und Aether kaum. Mäfsig starke Salzsäure nimmt ihn in gröfserer Menge auf; aus dieser Lösung fällen ihn Wasser oder Ammoniak theilweise, Kalilauge vollständig. *Salze* desselben mit Mineralsäuren liefsen sich nicht darstellen. Beim Erhitzen des Dehydrids mit concentrirter Schwefelsäure tritt starke Verkohlung ein. Rauchende Salzsäure dagegen zersetzt es bei 170 bis 180° in glatter Weise in Essigsäure und das Chlorhydrat einer neuen Base. Das aus Wasser umkrystallisirte Salz giebt nach dem Versetzen mit Alkali an Aether die Base ab, die beim Verdunsten des Lösungsmittels in glänzenden kurzen Prismen der empirischen Zusammensetzung $C_{13}H_{13}NO$ auskrystallisirt. Sie ist das *methylirte Pseudostyril des Phenylpicolins*, $CH\equiv[-C(C_6H_5)=CH-CO-N(CH_3)-C(CH_3)=]$. Die Base löst sich sehr leicht in Alkohol, etwas schwerer in Benzol, ziemlich leicht in heifsem Wasser, sehr schwer in Aether. Die *Salze* sind schwer löslich und krystallisiren meistens gut; sie werden durch reines Wasser partiell zerlegt. Das *Chlorhydrat*, $C_{13}H_{13}NO . HCl$, enthält 2 Mol. Krystallwasser, die es beim Stehen über Schwefelsäure langsam verliert, an der Luft aber rasch wieder aufnimmt. Das *Chloroplatinat*, $(C_{13}H_{13}NO . HCl)_2 . PtCl_4 . 3 H_2O$, ist ein hellgelbes, sehr schwer lösliches Pulver, das bei etwa 120° das Wasser abgiebt und bei etwa 140° totale Zersetzung erleidet. Das *Nitrat*, *Sulfat* und *Dichromat* bilden weifse resp. gelbe Nadeln, die schwer löslich sind. Mit Quecksilberoxyd- und -oxydulsalzen ergiebt die freie Base in heifsem Wasser lösliche, in Nadeln krystallisirende *Doppelverbindungen*, mit Blei- und Silbersalzen Niederschläge.

In einer Abhandlung über die Condensation zu *Pyridinderivaten* berichtete C. Böttinger (1) über die Einwirkung von *Brom* auf *imidobrenztraubens. Ammonium* (2) in wässeriger Lösung. Leitet man Bromdämpfe in die gelbe wässerige Lösung

(1) Ber. 1884, 53. — (2) JB. f. 1881, 698.

des rohen Salzes ein, so werden jene unter heftiger Erhitzung absorbirt. Es entweicht aus der zu kühlenden Flüssigkeit Kohlensäure, die Lösung wird heller, zuletzt farblos. Ist überschüssiges Brom vorhanden, so wird die Flüssigkeit gelb und scheidet ein hellgelbes Pulver ab, das nach dem Waschen mit Wasser farblos und bromfrei ist. Dasselbe ist *Uvitoninsäure* (1). Das Filtrat enthält Ameisensäure und ein in Aether lösliches, farbloses, bromhaltiges Oel, welches beim Behandeln mit Wasser unter Zurücklassung von Bromoform gröfstentheils in Lösung geht *(Tribromaldehyd)*. — Behandelt man die von Uvitoninsäure befreite *uvitaminsäurehaltige* (2) Lösung mit Brom, so fällt ein gelber, Brom und Stickstoff enthaltender Niederschlag aus, der bei der Destillation mit Kalk Pyridingeruch giebt und sich in Ammoniak mit brauner Farbe löst. Das ameisensäurehaltige Filtrat giebt an Aether ein gelbes Oel ab, das bei der Destillation zuerst Bromoform und Bromal liefert und sich dann unter Abspaltung von Wasser und einem nach Dibromaldehyd riechendem Oel zersetzt.

Nach Demselben (3) enthält die aus Wasser krystallisirte *Picolinmonocarbonsäure* (4), $C_7H_7NO_2$, ein Mol. Krystallwasser, welches sie beim Liegen an trockener Luft langsam, beim Erhitzen auf 100° rasch verliert. Das *Baryumsalz* läfst sich durch Neutralisiren der freien Säure in wässeriger Lösung mit kohlens. Baryum darstellen. Es löst sich sehr leicht in Wasser, krystallisirt in breiten glänzenden Nadeln, welche 11 Mol. Wasser enthalten und davon bei 120° 10 Mol. abgeben. Beim Liegen an der Luft verwittert das Salz und giebt bei höherer Temperatur Picolin ab. Das analog bereitete *Calciumsalz* (+ $H_2O$) löst sich leicht in Wasser und bildet häufig übersättigte Lösungen. Dasselbe krystallisirt in durchsichtigen, farblosen, vierseitigen, schräg abgeschnittenen Säulen. Beim Erhitzen auf 120° verliert es kein Wasser, in höherer Temperatur schmilzt es und entwickelt Picolin. Das *schwefels.* und das

(1) JB. f. 1880, 820. — (2) JB. f. 1881, 699. — (3) Ber. 1884, 92. — (4) JB. f. 1881, 752.

*oxals. Salz* der Säure sind leicht in Wasser löslich. Das *Chloroplatinat* des *salzs. Salzes* löst sich leicht in Wasser und Alkohol. — Die von Demselben früher (1) beschriebene *Pyridindicarbonsäure*, $C_7H_5NO_4$, krystallisirt aus Wasser mit 1 Mol. Krystallwasser, welches sie bei 10 Minuten langem Erhitzen auf 100° verliert. Dieselbe hat schwach basische Eigenschaften, sie löst sich leicht in Schwefelsäure und Salzsäure. Die salzs. Lösung verliert indessen beim Eindampfen auf dem Wasserbade sämmtliche Salzsäure. Das *Baryumsalz* bildet farblose, in Wasser schwer lösliche Krystalle, welche 1$^1/_2$ Mol. Wasser enthalten und dieses bei 140° völlig abgeben. Das in Wasser fast unlösliche *Calciumsalz* (+ $^1/_2$ $H_2O$) verliert ebenfalls bei 140° sämmtliches Wasser. — Die *Pyridintricarbonsäure* (2) oder *Tricarbopyridinsäure*, welche Böttinger *Trimesitinsäure* zu nennen vorschlägt, liefert ein neutrales *Baryumsalz*, welches im Exsiccator getrocknet 3$^1/_2$ Mol. und nach dem Trocknen bei 130° noch 1 Mol. Wasser enthält. Ein *Calciumsalz*, $C_8H_3CaNO_6$, fällt auf Zusatz von essigs. Calcium zur Lösung der Säure als ein in Wasser und verdünnter Essigsäure unlöslicher, 2$^1/_2$ Mol. Wasser enthaltender Niederschlag aus, der bei 200° sämmtliches Wasser verliert. Das *Kupfersalz*, $C_8H_3CuNO_6$, fällt als grünblauer, in Wasser unlöslicher, 3 Mol. Wasser enthaltender Niederschlag aus, wenn man die Lösung des Ammoniumsalzes der Säure mit essigs. Kupfer eindampft. Es giebt bei 150° das Wasser ab. Das als gelatinöser Niederschlag ausfallende *Silbersalz* ($C_8H_2Ag_3NO_6 . H_2O$) wird beim Erhitzen mit der Fällflüssigkeit auf dem Wasserbade krystallinisch. Für sich erhitzt bläht es sich unter Abgabe von Pyridin stark auf. — *Uvitonins. Kalium* liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Jodäthyl auf 130° den öligen *Uvitoninsäure-Aethyläther*, der sich nicht in verdünntem Ammoniak, aber in Salzsäure löst. In kleinen Mengen läfst sich der Aether bei raschem Erhitzen destilliren, während er bei längerem Erhitzen zersetzt wird.

(1) JB. f. 1881, 752.— (2) JB. f. 1881, 753.

W. Königs und R. Geigy (1) berichteten über einige *Pyridinderivate.* Die Verschiedenheit der von Königs und Körner (2) durch Schmelzen von *Chinolinsäure* mit Kali erhaltenen *Oxychinolinsäure* von der *Ammonchelidonsäure,* welche nach Lieben und Haitinger (3) ebenfalls eine *Oxypyridindicarbonsäure* ist, zeigt sich u. A. auch im Verhalten der beiden Säuren gegen Wasser bei höherer Temperatur. Die Ammonchelidonsäure zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 195° in Kohlensäure und ein Oxypyridin, die Oxychinolinsäure dagegen in eine *Oxypyridinmonocarbonsäure,* $C_6H_5NO_3$, und Kohlensäure. Die neue Säure wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, worin sie viel weniger als die Oxychinolinsäure löslich ist, unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Die farblosen wasserfreien Krystalle schmelzen unter Zersetzung bei 301 bis 302°. Ihre Lösung giebt mit Eisenchlorid nur eine schwache gelbe Färbung. Bei vorsichtigem Erhitzen läfst sich die Säure unzersetzt sublimiren. Das Calcium-, Blei-, Kupfer- und Silbersalz fallen auf Zusatz löslicher Salze dieser Basen zur wässerigen Lösung der freien Säure nicht aus. Dagegen ergiebt die wässerige Lösung des Natriumsalzes mit Kupfer-, Blei- und Silbersalzen sofort, mit Baryum- und Calciumsalzen beim Erwärmen Niederschläge. Das amorphe *Silbersalz* ist auch in warmem Wasser fast unlöslich. Die anderen Salze können aus heifsem Wasser umkrystallisirt werden. Das *Bleisalz* (+ 2,5 $H_2O$) wird derart in weifsen Nadeln erhalten, die beim Erhitzen auf 160° 2 Mol., bei 180° den Rest ihres Krystallwassers abgeben. Bei Steigerung der Temperatur um einige weitere Grade zersetzt sich das Salz. — Durch Kochen von Oxychinolinsäure mit Eisessig unter Kohlensäureabspaltung zu einer *Oxynicotinsäure* zu gelangen, war nicht möglich. Die beschriebene Oxypyridinmonocarbonsäure ist verschieden von den drei seither dargestellten, welche Ost (4) und Bellmann (5) aus

(1) Ber. 1884, 589. — (2) JB. f. 1883, 1214. — (3) JB. f. 1883, 1101. — (4) JB. f. 1883, 1109 f. — (5) Dieser JB. : Säuren der Fettreihe.

*Komenaminsäure* erhielten und als Picolinsäurederivate erkannten. — Dieselben machten nähere Mittheilungen über das von Königs und Körner (a. a. O.) durch Destillation von saurem oxychinolins. Silber, $C_5H_2N(OH)=[-CO_2H, -CO_2Ag]$, erhaltene *Oxypiridin*, $C_5H_5NO$, vom Schmelzpunkt 106°, welches Sie mit α- bezeichnen. Dasselbe läfst sich durch Umkrystallisiren aus Benzol unter Zusatz von Thierkohle in Form weifser, quadratisch gruppirter, bei 106 bis 107° schmelzender, sehr leicht in Wasser löslicher Nädelchen gewinnen. Die Dampfdichte der Verbindung stimmt annähernd zu ihrer oben angegebenen Formel. Die auf Zusatz von Eisenchlorid rothgewordene wässerige Lösung des Körpers trübt sich beim Kochen. Mit Silbernitrat und Ammoniak resultirt ein in Wasser sehr schwer, in überschüssigem Ammoniak leichter löslicher und daraus beim Verjagen des Ammoniaks durch Kochen, besser bei langsamem Verdunstenlassen desselben über Schwefelsäure krystallisirender Niederschlag. Das *Chlorhydrat* scheidet sich aus der ätherischen Lösung der Base beim Einleiten von Salzsäuregas in weifsen, sehr schwer in Aether, leicht in absolutem Alkohol löslichen Nädelchen aus. Alkoholische Platinchloridlösung fällt die concentrirte alkoholische Lösung nicht. Bromwasser scheidet aus der concentrirten wässerigen Lösung des Oxypyridins bei längerem Stehen voluminöse Krystalle ab, welche beim Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Thierkohlezusatz lange weifse, bei 206 bis 207° schmelzende und bei etwas höherer Temperatur sich zersetzende Nadeln liefern. Das so erhaltene neue (1) *Dibromoxypyridin*, $C_5H_3Br_2NO$ (2), löst sich leicht in Sodalösung und fällt auf Säurezusatz wieder aus. Die Mutterlauge vom Dibromoxypyridin liefert nach längerem Stehen mit Bromüberschufs auf Sodazusatz eine starke röthlichgelbe bis grüne Fluorescenz und läfst nach Zusatz von schwefliger Säure beim Stehen an der Luft grünlichblaue und schliefslich schmutzigbraune Flocken ausfallen. Das besprochene (α-)Oxypyridin ist von dem durch

(1) Vgl. A. W. Hofmann, JB. f. 1879, 406. — (2) Im Original steht irrthümlicher Weise $C_5H_3Br_2NO$.

Ost (1) aus Komenaminsäure resp. β-Oxypicolinsäure dargestellten und mit dem von Lieben und Haitinger (a. a. O.) aus Ammonchelidonsäure erhaltenen als identisch befundenen (Schmelzpunkt 148°) verschieden. Königs und Geigy halten es für möglich, dafs Ihr Oxypyridin das innere Anhydrid einer noch unbekannten ungesättigten fetten δ-Amidosäure sei. — Ferner berichteten Dieselben weiter über die von L. Hoffmann und Königs (2) durch Erhitzen von *Piperidin* mit concentrirter Schwefelsäure erhaltene *Pyridindisulfosäure*, $C_5H_3N(SO_3H)_2$. Dieselbe löst sich sehr leicht in Wasser, kaum in Alkohol und Aether, schwer in Eisessig. Aus sehr concentrirter wässeriger Lösung krystallisirt sie, ebenso und zwar in weifsen Nädelchen aus einer Lösung in kochender, 50 procentiger Essigsäure auf Zusatz von Eisessig. Das *Kalium-*, *Natrium-* (+ $4H_2O$) und *Bleisalz* (+ $4,5H_2O$) krystallisiren gut. Gegen Metallsalze verhält sich das Natriumsalz wie das der Monosulfosäure (3). Während die Monosulfosäure schon beim Eintropfen von Brom in ihre kochende wässerige Lösung bei 164° schmelzendes Dibrompyridin giebt, liefert die Disulfosäure selbst bei mehrstündigem Erhitzen ihres Baryumsalzes mit 3 Thln. Brom auf 160 bis 180° nur sehr wenig von jenem Dibromid. — Beim Erhitzen des bei 200° getrockneten pyridindisulfos. Baryums mit Phosphorpentachlorid (3 Thln.) auf 200° entstehen gechlorte Pyridine. Der Röhreninhalt entwickelt beim Eingiefsen in Eiswasser starken Geruch nach schwefliger Säure. Durch Destillation mit Wasserdampf werden aus der so erhaltenen Flüssigkeit prächtige, farblose, bei Handwärme schmelzende und bei 180 bis 200° unzersetzt destillirende Krystalle eines Gemenges von Di- und Trichlorpyridin erhalten. Dieselben beginnen bei 100° zu sublimiren, lösen sich schwer in Wasser und Alkalien, sehr leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Eine Lösung derselben in 50 procentigem Alkohol giebt mit *Quecksilberchlorid* und mit *Cadmiumchlorid* schön krystallisirte Niederschläge, von

(1) Dieser JB. : Säuren der Fettreihe. — (2) Vgl. die JB. f. 1883, 1319 (3) citirte Abhandlung. — (3) JB. f. 1883, 1239.

denen der mit ersterem Reagens erhaltene sich schwer in Wasser, ziemlich leicht in absolutem Alkohol löst und aus 50 procentigem Alkohol in schönen, glänzenden Nadeln krystallisirt. Obiges Gemenge der Chlorpyridine liefert bei wiederholtem Umkrystallisiren aus 50 procentigem Alkohol ein S. 645 näher beschriebenes, in atlasglänzenden Blättern (?) krystallisirendes *Trichlorpyridin*, $C_5H_2NCl_3$. Dasselbe hat kaum noch basische Eigenschaften. Aus der Mutterlauge ergaben sich bei 66 bis 67° schmelzende Nadeln, die noch nicht näher untersucht werden konnten. — Beim directen Erhitzen von *Pyridin* mit Phosphor- und Antimonpentachlorid entstehen andere krystallisirte Producte, die noch weiter zu untersuchen sind. — Pyridin giebt in stark verdünnter (beispielsweise $^1/_{1000}$) wässeriger Lösung mit *Quecksilberchlorid* eine krystallisirende, schwer lösliche Substanz, die in kochendem Wasser sich ziemlich leicht löst und daraus beim Erkalten in langen weifsen Nadeln krystallisirt. — Die *Cadmiumchlorid*verbindung scheidet sich unter gleichen Bedingungen erst nach mehreren Stunden in langen farblosen Nadeln aus, die die gleiche Löslichkeit in Wasser zeigen wie die vorige Verbindung. Die Verbindung des Pyridins mit *Quecksilberjodid* krystallisirt aus heifsem Alkohol in schönen weifsen Nädelchen. Phosphorwolframsäure erzeugt in sauren Pyridinlösungen einen sehr schwer löslichen Niederschlag. — Beim Erhitzen des Baryumsalzes der aus Piperidin durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure entstehenden Pyridindisulfosäure (siehe oben) mit Phosphorpentachlorid auf 200° bilden sich nach W. Königs und R. Geigy (1) gechlorte Pyridine vom Siedepunkte 180 bis 200°. Aus der mit Eiswasser behandelten Reactionsmasse treibt Wasserdampf ein krystallinisch erstarrendes Product über, aus dem ein Di- und ein Trichlorpyridin abgeschieden werden konnten, und zwar beide in guter Ausbeute. Das *Dichlorpyridin*, $C_5H_3Cl_2N$, krystallisirt aus 50 procentigem Alkohol in atlasglänzenden, bei 66 bis 67° schmelzenden Blättern. Es besitzt noch schwach basische Eigenschaften, löst sich in be-

(1) Ber. 1884, 1832.

merkenswerther Menge in Wasser, leicht in Alkohol und in mäfsig starker Salzsäure. Aus wässeriger oder alkoholischer Lösung fällt *Quecksilberchlorid* ein gut krystallisirtes Doppelsalz vom Schmelzpunkt 183°, das sich in heifsem Alkohol leicht löst und daraus beim Erkalten in langen feinen Nadeln krystallisirt. Aus salzs. Lösung des Dichlorpyridins scheidet *Platinchlorid* nach einiger Zeit gelbe Nädelchen eines Doppelsalzes, $(C_5H_3Cl_2N)_2 . H_2PtCl_6 . 2 H_2O$, aus, die bei 100° das Krystallwasser abgeben. *Trichlorpyridin*, $C_5H_2Cl_3N$, schmilzt bei 49 bis 50° und erscheint aus 50 procentigem Alkohol in langen flachen Nadeln. Es ist weniger basisch als das Dichlorderivat, löst sich kaum in Wasser und in Säuren, leicht in absolutem Alkohol. Aus einer alkoholischen Trichlorpyridin-Lösung fällt eine gleiche von Quecksilberchlorid eine gut krystallisirte, leicht in warmem Alkohol, nicht in Wasser lösliche, bei 209° unter Zersetzung schmelzende Verbindung. Kocht man das Trichlorpyridin 24 Stunden lang mit Natriumalkoholat (3 Mol.) in alkoholischer Lösung am Rückflufskühler, so entsteht *Dichloroxyäthylpyridin*, $C_5H_2(OC_2H_5)Cl_2N$, welches aus der Flüssigkeit durch Wasser gefällt wird. Behufs der Reindarstellung nimmt man den Niederschlag in Salzsäure auf, versetzt das Filtrat mit Alkali und destillirt mit Wasserdampf. Das übergehende Oel erstarrt in der Vorlage zu weifsen, bei 31° schmelzenden Krystallen. Wird die Verbindung 4 Stunden lang mit 20 Thln. Salzsäure (2 Vol. Salzsäure vom spec. Gewicht 1,19 und 1 Vol. Wasser) auf 150° erhitzt, so entsteht neben Chloräthyl *Dichloroxypyridin*, $C_5H_2(OH)Cl_2N$, welches durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser in langen feinen Spiefsen vom Schmelzpunkt 178° gewonnen wird. Heifses Wasser, Alkalien, Ammoniak, kohlens. Alkalien und Säuren lösen den Körper leicht. — Durch Umsetzen des obigen pyridindisulfos. Baryums mit kohlens. Kalium läfst sich das in schönen säulenförmigen Krystallen mit 2,5 bis 3 Mol. Wasser anschiefsende *Kaliumsalz* erhalten, welches das Krystallwasser erst bei 200° vollständig abgiebt. Schmilzt man dasselbe mit 4 Thln. Aetzkali und wenig Wasser, so entsteht *Dioxypyridin*, $C_5H_3N(OH)_2$, welches aus der wässerigen Lösung der Schmelze

beim Neutralisiren ausfällt und aus kochendem Wasser in feinen, langen, gelblichen, bei 255° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln krystallisirt, die $^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthalten. Die Substanz wird von heifsem Wasser leicht, viel schwerer von kaltem und von Alkohol, sehr wenig von Aether, kaum von Benzol, Ligroïn und Chloroform aufgenommen. Säuren, Alkalien, Ammoniak und kohlens. Alkalien lösen sie sehr leicht. Das *Chlorhydrat* bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln, die bei 140° sich zu zersetzen beginnen und bei 207° geschmolzen sind. Das neutrale *Sulfat* stellt zerfliefsliche Tafeln vor. Aus sauren Lösungen des Dioxypyridins fällen Gold- und Platinchlorid nichts aus. Die Lösung des *Natriumsalzes* liefert mit essigs. Blei, Calcium- und Baryumsalzen, sowie salpeters. Silber schwer lösliche Niederschläge. Mit Zinkstaub erhitzt giebt das Dioxypyridin starken Pyridingeruch; beim Kochen mit Zinn und Salzsäure sowie mit Natriumamalgam in saurer oder alkalischer Lösung wird es kaum verändert. Die Mutterlaugen vom pyridindisulfos. Baryum gaben bei der Verarbeitung auf Dioxypyridin nur sehr wenig von diesem, dagegen das *β-Oxypyridin* von O. Fischer und Renouf (1) (Schmelzpunkt 124,5°). Daraus folgt, dafs beim Kochen von Piperidin mit concentrirter Schwefelsäure neben der Disulfosäure auch die *Monosulfosäure* des Pyridins entsteht.

A. Hantzsch (2) untersuchte Spaltungsproducte von *Pyridinverbindungen* (3). Die *Jodmethylverbindung* (4), $C_{14}H_{19}O_4N . CH_3J$, des *Collidindicarbonsäure-Diäthyläthers* ist in Wasser und Alkohol äufserst leicht löslich, schmilzt bei circa 140° und zersetzt sich über 160°. Das ihm völlig gleichende *Chlormethylat* entsteht aus jenem durch Schütteln in wässeriger Lösung mit Chlorsilber. Sein *Chloroplatinat*, $(C_{15}H_{22}NO_4Cl)_2 . PtCl_4$, wird nur aus verdünnter wässeriger Lösung in fester Form und zwar in kurzen, dicken, gelben, in Wasser nicht schwer löslichen Prismen gefällt. Das *Gold-* und das *Quecksilberchloriddoppel-*

(1) Dieser JB. S. 631. — (2) Ber. 1884, 1019. — (3) Vgl. diesen JB. S. 688 ff. — (4) JB. f. 1882, 492.

*salz* fallen stets ölig aus, ersteres erstarrt sehr langsam, letzteres gar nicht. Die Salze dieser Ammoniumbase reagiren sauer, werden aber durch Ammoniak und kohlens. Alkalien nicht zersetzt. Das Chlorid und das Jodid liefern in wässeriger Lösung mit feuchtem Silberoxyd eine alkalische, sehr unbeständige Flüssigkeit, die jedenfalls das freie Ammoniumhydrat $C_{14}H_{19}NO_4 . CH_3OH$ enthält. Bei sofortigem Säurezusatze werden die betreffenden Salze gebildet. Langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Eindampfen auf dem Wasserbade färbt sich die Lösung der Base schwarz unter Ausscheidung von Nadeln. Letztere treten auch als Zersetzungsproduct der obigen Methylammoniumsalze durch fixe Alkalien auf. Um den Körper in gröfserer Menge zu erhalten, erhitzt man gleiche Theile Collidindicarbonsäureäther und Jodmethyl auf 120°, destillirt das unveränderte Jodmethyl ab, schüttelt die vom Oele getrennte wässerige Lösung mit Aether und etwas Ammoniak wiederholt durch, setzt derselben festes Aetzkali zu, rührt gut um, hebt die obenauf schwimmende dunkle Schicht ab, extrahirt die untere wiederholt mit Benzol oder viel Aether und vereinigt die Extracte mit jener dunklen Flüssigkeit. Das Ganze läfst man 24 Stunden über kohlens. Kalium stehen, giefst die obere klare röthliche Füssigkeit ab, verjagt das Lösungsmittel, kocht mit Wasser und läfst die vom Harz abfiltrirte Flüssigkeit krystallisiren. Die aus Wasser oder Aether in weifsen Nadeln erscheinende Substanz schmilzt bei 92° und hat eine der Formel $C_{11}H_{18}O_4N$ entsprechende Zusammensetzung. Sie löst sich sehr leicht in Alkohol, Benzol und Chloroform, weniger in heifsem Wasser und in Aether, sehr schwer in kaltem Wasser und Ligroïn. Aus letzterem krystallisirt zeigt der Körper, bei sonst gleicher Zusammensetzung und gleichen Eigenschaften, unter Umständen den Schmelzpunkt 81 bis 82°. Die mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Substanz siedet weit über 360° fast ohne Zersetzung. Mit Säuren und Basen bildet sie keine *Salze*. Alkalien fällen sie aus wässeriger Lösung, lassen sie aber beim Kochen in Gegenwart von Wasser und Alkohol unverändert. Starke Salzsäure löst den Körper ohne Salzbildung leichter

als Wasser. In seiner ätherischen Lösung erzeugen weder Salzsäuregas noch auch alkoholische Platinchloridlösung eine Fällung. Siedendes Essigsäureanhydrid greift die Verbindung nicht an. Quecksilberchlorid fällt rosettenartig vereinigte Nadeln, Bromwasser ein gelbes erstarrendes Oel. Der Körper erhält einstweilen den Namen *Methyldicarbocollidyliumdehydrid,* $C_5(CH_3)_3(COO)_2N(CH_3)$. Beim Ueberleiten von Salzsäuregas über denselben wird er unter Erwärmung flüssig, Wasser regenerirt aber sofort wieder das Dehydrid. Kocht man indessen im Salzsäurestrom bis etwa die Hälfte destillirt ist und der Rückstand stark braun wird, verjagt aus Destillat und Rückstand nach ihrer Vereinigung und Zusatz von etwas Wasser die Salzsäure der Hauptmenge nach, schüttelt nach Zusatz von festem kohlens. Kalium bis zum dicken Brei mit Aether aus und krystallisirt den Extract aus Wasser um : so resultiren bei 102 bis 103° schmelzende Nadeln von *Methylcarbocollidyliumdehydrid,* $C_5(CH_3)_3H(COO)N(CH_3)$. Fast alle Lösungsmittel nehmen dasselbe leicht auf, namentlich gilt dies vom heifsen Wasser. Isolirbare *Salze* bildet auch dieser Körper nicht. Quecksilberchlorid erzeugt einen, aus zu Kugeln vereinigten Nadeln bestehenden Niederschlag. Beide Dehydride liefern beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure auf 160 bis 180° neben Essigsäure und etwas Chlormethyl eine Base, welcher Hantzsch den Namen *Methylpseudolutidostyril* und die Formel $CH\equiv[-C(CH_3)=CH-CO-N(CH_3)-C(CH_3)=]$ beilegt. Wenn die Reactionsmasse nicht mehr nach Essigsäure riecht, so wird mit mehreren Volumen Wasser verdünnt, die Schwefelsäure mit Baryumhydrat oder starker Kalilauge und Alkohol ausgefällt, resp. die Salzsäure auf dem Wasserbade verjagt, das zum Syrup eingeengte Filtrat mit festem kohlens. Kalium bis zum dicken Brei versetzt, das obenauf schwimmende Oel mit Aether aufgenommen der gesammte ätherische Extract über festem kohlens. Kalium destillirt. Ueber Schwefelsäure erstarrt der Rückstand zu sechsseitigen flachen Tafeln, die durch rasches Abpressen in trockner Luft oder Destillation (Siedepunkt 292°) rein gewonnen werden. Die Ausbeute an destillirter Base be-

trägt 50 Proc. vom angewandten Dicarbodehydrid, während die Theorie 60 Proc. verlangt. Wasser löst die Base sehr leicht, Alkohol und Benzol leicht, Aether sehr schwer. Die Substanz ist sehr hygroskopisch, schmilzt bei ca. 70° (vgl. S. 655) und siedet bei 292°. Mit Wasserdampf destillirt sie nicht. Concentrirte Kalilauge, die sie ausfällt, greift sie auch in der Siedehitze und in Gegenwart von Alkohol nicht an. Essigsäureanhydrid läfst den Körper unverändert. Eine Nitrosoverbindung bildet derselbe nicht. Mit Mineralsäuren giebt er leicht sauer reagirende *Salze* von der allgemeinen Formel $C_8H_{11}ON.HX$, die schon durch Ammoniak und kohlens. Alkalien zersetzt werden und leicht freiwillig einen Theil ihres Säuregehaltes, bisweilen unter Uebergang in basische Salze von der Formel $(C_8H_{11}ON)_2.HX$ verlieren. Das *Chlorhydrat* bildet lange, sehr leicht lösliche, luftbeständige Nadeln, die wenig über 100° schon zu sublimiren beginnen und dabei Salzsäure abgeben. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure enthält es noch $^1/_2$ Mol. Wasser. Aus der Lösung in rauchender Jodwasserstoffsäure fällt Wasser ein *basisches Jodhydrat*, $(C_8H_{11}ON)_2.HJ$, welches schwer in kaltem Wasser, leichter in heifsem und in Alkohol löslich ist. Aus wässeriger oder alkoholischer Lösung der Base fällt Platinchlorid das *neutrale Chloroplatinat*, $(C_8H_{11}ON)_2.H_2PtCl_6$, welches zwei Moleküle Krystallwasser resp. -alkohol enthält und beim Umkrystallisiren aus heifsem Wasser in das in langen, hellrothen Nadeln krystallisirende *basische Salz* $(C_8H_{11}ON)_4.H_2PtCl_6$ übergeht. Das *Chloroaurat* fällt aus wässeriger Lösung als ein fast sofort erstarrendes Oel aus. Setzt man der wässerigen Lösung der Base 4 Mol. Brom in Form von Bromwasser zu, so fällt ein *Dibromderivat*, $C_8H_9Br_2ON$, aus, das nach dem Krystallisiren aus Aether bei 173° schmilzt, sich schwer in Wasser, etwas leichter in Aether, am leichtesten in Alkohol löst. Basische Eigenschaften besitzt es nicht mehr. Beim Erhitzen des Methylpseudolutidostyrils mit Phosphorpentachlorid auf 140° erfolgt eine Reaction. Trägt man in Wasser ein, schüttelt die ein erstarrendes Oel enthaltende Flüssigkeit mit einem Gemisch von Aether und Chloroform aus und krystallisirt deren Extract um,

so resultiren bei 187° schmelzende Nadeln, deren Zusammensetzung nicht genau auf die Formel $C_8H_9Cl_2ON$ stimmt. Derselbe Körper fällt neben anderen Producten auch beim Einleiten von Chlor in die wässerige Lösung der Base aus. Jodmethyl reagirte bei 120° mit der Base, es liefs sich aber kein einheitliches Product isoliren. Es scheint die anfangs gebildete Ammoniumverbindung $C_8H_{11}ON . CH_3J$ sehr leicht wieder zu zerfallen, denn das Pseudostyril läfst sich aus dem Rohproduct durch festes kohlens. Kalium wieder ausfällen. Zinn und Salzsäure, sowie Natriumamalgam und Essigsäure lassen die Base unverändert, ebenso gekühlte rauchende Salpetersäure. Beim Erwärmen auf 45° entsteht im letzteren Falle Oxalsäure. Kocht man das Pseudostyril einige Minuten mit verdünnter Salpetersäure, macht mit Ammoniak schwach alkalisch und schüttelt mit einem Gemisch von Chloroform und Aether aus, so geht das in gelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 161° krystallisirende *Mononitromethylpseudolutidostyril*, $C_8H_{10}(NO_2)NO$, in Lösung. Wasser oder alkalische Flüssigkeiten nehmen den Körper nicht auf, wohl aber thut dies starke Salzsäure. Aether löst ihn sehr schwer, Benzol etwas leichter, noch leichter heifser Alkohol und Chloroform.

H. Weidel und B. Pick (1) gelang es bei Versuchen, aus *Thieröl* das *Collidin* (2) abzuscheiden, auf umständlichem Wege eine bei 177,8° (758,4 mm Barom.) siedende, ölige, farblose Base von der Formel $C_8H_{11}N$ eines Collidins abzuscheiden, welcher der Name *α-Methyläthylpyridin* auf Grund ihres Verhaltens beigelegt wurde. Die von Anderson (2) nur durch fractionirte Destillation erhaltene Base vom Siedepunkt 179° war ein Gemisch. Das α-Methyläthylpyridin ist in kaltem Wasser leichter als in heifsem löslich und wird in jedem Verhältnifs von Aether, Alkohol und Benzol aufgenommen. Das spec. Gewicht beträgt 0,9286 bei 16,8°. Durch Bestimmung der Dampfdichte wurde obige Formel bestätigt. Die Base verbindet sich leicht mit Säuren zu nicht krystallisirenden *Salzen*. Das *Platin*-

(1) Monatsh. Chem. 5, 656. — (2) JB. f. 1854, 488.

*salz* löst sich in schwacher und starker Salzsäure. Auch das Additionsproduct mit Jodmethyl erstarrt nicht. Bei der Oxydation der Base mit überschüssigem übermangans. Kalium in neutraler Lösung entsteht *Lutidinsäure* (1). Die obigen Angaben Derselben über das Thierölcollidin stimmen mit den von Richard (2) gemachten annähernd überein. Die Base ist mit Oechsner de Coninck's (3) β-Collidin isomer.

Zufolge A. Ladenburg und L. Schrader (4) lassen sich *Isopropylpyridine* in gleicher Weise darstellen wie die *Propylpyridine* (5). Es entstehen auch hier stets zwei Isomere, deren niedriger siedendes der γ-Reihe angehört, während das höher siedende wahrscheinlich, nach Ladenburg's (6) späterer Angabe sicher, ein α-Derivat ist. Das *γ-Isopropylpyridin* siedet bei 158°, löst sich schwer in Wasser und besitzt bei 0° das spec. Gewicht 0,9408. Das *Chlorhydrat* bildet zerfliefsliche Warzen, das *Chloroplatinat* ist sehr leicht löslich und wird in schönen Prismen des hexagonal-hemiëdrischen Systems vom Schmelzpunkt 159 bis 160° erhalten. Das *Chloraurat* löst sich ziemlich schwer und erscheint aus heifsem Wasser in orangegelben, bei 60 bis 79° schmelzenden Nadeln. Das *Jodmethylat* ist krystallinisch, aber zerfliefslich. Das daraus durch das salzs. Salz gewonnene *Golddoppelsalz* krystallisirt in hellgelben Blättern vom Schmelzpunkt 128°. Bei der Oxydation des γ-Isopropylpyridins entsteht γ-Pyridinmonocarbonsäure. — Das *α-Isopropylpyridin* siedet in unreinem Zustande bei 166 bis 168°. Bei der Oxydation der Base entsteht Picolinsäure. Das *Chloroplatinat* der α-Base ist in Wasser und Alkohol schwerer löslich als das der γ-Reihe, es bildet vierseitige, bei 206° schmelzende Tafeln. Da die völlige Trennung der beiden Isomeren nicht gelang, so führte Ladenburg dieselben in die Piperidinbasen über und sonderte diese von einander mit Hülfe der *Platindoppelsalze*.

(1) Weidel und Herzig, in der JB. f. 1880, 1127 citirten Abhandlung. — (2) JB. f. 1879, 408. — (3) JB. f. 1880, 523; f. 1882, 1080. — (4) Ber. 1884, 1121. — (5) Dieser JB.: Alkaloïde (Piperidin). — (6) Ber. 1884, 1676.

Das *α-Isopropylpiperidin-Chloroplatinat* krystallisirt aus Wasser, in dem es wie das *γ*-Salz sehr leicht löslich ist, und löst sich in Aetheralkohol. Das *γ*-Salz ist hingegen in Aetheralkohol unlöslich und wird durch diesen aus seiner syrupösen wässerigen Lösung sofort krystallinisch gefällt. Behufs der Trennung versetzt man die zum Syrup eingeengte Lösung der gemischten Platinsalze mit viel Aetheralkohol (2 Thle. Aether und 1 Thl. absoluter Alkohol), scheidet aus dem Filtrate vom *γ*-Platinsalze in üblicher Weise das Platin ab und zerlegt das Chlorhydrat mit Kalilauge. Das so resultirende *α-Isopropylpiperidin* siedet von 162 bis 164°; es löst sich wenig in Wasser und zwar in der Wärme viel schwerer als in der Kälte. Das spec. Gewicht der Base ist 0,8660 bei 0°. Der Geruch ähnelt sehr dem des Coniins, mit dem die Base nach Mittheilungen von Falck auch qualitativ die physiologischen Wirkungen theilt. — Aus technischem Coniin schied Ladenburg durch fractionirte Destillation, Behandlung der salzs. Lösung der bei 167 bis 168° siedenden Antheile mit Wasserdampf und Wiederabscheidung der Base aus der rückständigen Lösung *Coniin* vom Siedepunkte 166 bis 166,5° und dem spec. Gewicht 0,8625 bei 0° ab, dessen Eigenschaften denen des *α*-Isopropylpiperidins entweder identisch oder nahezu gleich befunden wurden. Die beiden *Chlorhydrate* krystallisiren in leicht löslichen Nadeln, die *Bromhydrate* in leicht löslichen Prismen. Die in Wasser sehr leicht löslichen Platinsalze werden auch von Aetheralkohol aufgenommen und krystallisiren schwer. Aus den neutralen Lösungen der Chlorhydrate fällt Quecksilberchlorid nichts, Goldchlorid ein Oel und Pikrinsäure nur bei ziemlich starker Concentration ebenfalls ein Oel. Die Schmelzpunkte des Chlor- und des Bromhydrats waren beim Coniin 218 und 207°, beim *α*-Isopropylpiperidin 206 und 216°. Diese Differenz bringt Ladenburg in Zusammenhang mit der optischen Inactivität der künstlichen Base.

Oechsner de Coninck (1) machte Mittheilungen über die Constitution der *Pyridinbasen* aus *Brucin* (2). — In Folge

(1) Bull. soc. chim. [2] 42, 100. — (2) Vgl. JB. f. 1883, 670.

seines Verhaltens bei der Oxydation (1) kommt dem *β-Lutidin* die Formel $C_5H_4N_{[1]}(C_2H_5)_{[3]}$ eines *m-Aethylpyridins* zu, da es nämlich dabei Nicotinsäure (m-Pyridincarbonsäure), $C_5H_4N_{[1]}(COOH)_{[3]}$ (2), liefert. Die neben dieser Säure entstehende gummöse Säure, welche sich gegen 275° bräunte, gegen 280° erweichte und bei 285° sich lebhaft zersetzte (3), zeigt nach vollständigerer Reinigung einen Schmelzpunkt von etwa 300°. Das früher untersuchte Präparat hatte etwas Nicotinsäure enthalten, welche ihm durch siedenden Alkohol entzogen werden konnte. Die Säure ist wahrscheinlich *Isonicotinsäure*, entstanden aus einer kleinen Menge *γ-Lutidin* [γ-(p-)Aethylpyridin, Lutidin aus Steinkohlentheer] (4), welches unter dem Einflufs der Kalilauge aus dem Brucin in geringer Menge neben β-Lutidin zu entstehen scheint. Die Oxydation des β-Lutidins mit Permangat verläuft nach der Gleichung $C_5H_4(CH_2{-}CH_3)N + O_5 = C_5H_4NCO_2H + CH_2O_2 + H_2O$. — Derselbe hat ferner das von 185 bis 200° siedende Basengemisch aus Brucin, welches das α- und *β-Collidin* enthielt, oxydirt. 26 g des Gemisches wurden mit 10 Litern Wasser und 250 g übermangans. Kalium dem Lichte ausgesetzt, unter zeitweiligem Zusatz von etwas kohlens. Natrium. Als nach 8 monatlichem Stehen während der wärmeren Jahreszeit das Permanganat noch nicht völlig zerstört war, erhitzte Er mit Alkohol bis zur Entfärbung. Dabei entstanden, ebenso wie bei der früher von Demselben (5) ausgeführten Oxydation des reinen β-Collidins aus Cinchonin *Homonicotinsäure* und *Cinchomeronsäure*, letztere in der 10 fachen Menge der ersteren. Das β-Collidin ist als ein Methyläthylpyridin anzusehen. Bei seiner Oxydation entsteht wahrscheinlich zuerst Ameisensäure neben Homonicotinsäure (5), welche letztere später in *Cinchomeronsäure*, $C_5H_3N(CO_2H)_2$, überzugehen scheint.

(1) Dieser JB. : folgende Seite. — (2) JB. f. 1883, 1328, 1330. — (3) Die an anderer Stelle (vgl. Note 1) angegebenen Temperaturen (175, 180 und 185°) sind zu berichtigen. — (4) Oechsner de Coninck, dieser JB. S. 654 f. — (5) JB. f. 1882, 1080.

Durch Oxydation des *β-Lutidins* (1) aus Brucin mit übermangans. Kalium und Behandeln der Flüssigkeit mit essigs. Kupfer erhielten Oechsner de Coninck und J. Ch. Essner (2) neben basisch ameisens. Kupfer und einem tiefblauem Doppelsalze von basisch ameisens. und basisch essigs. Kupfer ein hellblaues und ein hellgrünes Kupfersalz. Das hellblaue war *nicotins. Kupfer*, das andere lieferte bei Zersetzung mit Schwefelwasserstoff eine gummiartige, wenig lösliche, schwer krystallisirende Säure, die sich bei 175° schwärzte, gegen 180° schmolz und bei 185° sich lebhaft zersetzte. Bei der Destillation mit Aetzkalk gab sie Pyridin und Kohlensäure.

Oechsner de Coninck (3) erhielt bei Versuchen zur Hydrogenisirung des *β-Lutidins* kein stabiles Hydrür. — Das *Lutidin* (Siedep. 153,5 bis 154,5° uncorr., 764 mm B.) aus Steinkohlentheer, welches Derselbe näher untersuchte, löst sich in Wasser in allen Verhältnissen, wodurch es sich von den anderen bekannten Lutidinen unterscheidet. Sein *Chloroplatinat* wird durch siedendes Wasser etwa ebenso rasch zersetzt wie diejenigen des Pyridins und des Picolins aus Steinkohlentheer. Das spec. Gewicht der Base bei 0° war 0,9443, die Dampfdichte 3,6 bis 3,9. Die Base stellt eine farblose, durchsichtige, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von scharfem und penetrantem Geruche vor. Mit Jodäthyl (4) verbindet sie sich sehr langsam und das dabei entstehende Jodäthylat erstarrt sehr langsam. *β-Lutidin* (aus Brucin und aus Cinchonin) verbindet sich dagegen viel rascher mit Jodäthyl. Die *Pyridinbasen* aus Steinkohlentheer verbinden sich um so langsamer mit Jodäthyl als die in ihnen enthaltenen, in den Pyridinkern eingeführten Radicale zahlreicher oder complicirter sind (das Steinkohlentheerlutidin kann als ein Aethylpyridin, das Picolin als ein Methylpyridin aufgefaſst werden). Dagegen findet bei den aus Cinchonin und Brucin abstammenden Basen die Vereinigung mit Jodäthyl rascher statt beim α- und β-Collidin (trisubstituirte

(1) JB. f. 1883, 670. — (2) Bull. soc. chim. [2] 41, 99 (Corresp.). — (3) Bull. soc. chim. [2] 41, 99 (Corresp.), 249. — (4) Vgl. JB. f. 1883, 666.

Pyridine) als beim β-Lutidin (monosubstituirtes Pyridin, wahrscheinlich β-Aethylpyridin). — Bei der Behandlung des Steinkohlentheerlutidins (17 g vom Siedepunkt 150 bis 160°) mit einer Lösung von übermangans. Kalium (75 g) in Wasser (6 Liter) bei 80° während 10 Tage entsteht nach dem Demselben (1) eine *Pyridinmonocarbonsäure*, $C_6H_5NO_2$, deren hellgrünes *Kupfersalz* aus der eingedampften Lösung auf Zusatz von Kupferacetat ausfällt. Die aus diesem Salze durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure schmolz bei 308° und erwies sich als *Isonicotinsäure (γ-Pyridinmonocarbonsäure)* (2). Neben jenem Kupfersalze lieferten die Mutterlaugen ein zweites blauviolettes Salz mit grünlichem Reflex, welches wahrscheinlich durch Oxydation eines zweiten, in der bei 150 bis 160° siedenden Fraction der Steinkohlentheerpyridinbasen enthaltenen Lutidins oder eines Collidins entstanden ist. Das Lutidin aus Steinkohlentheer ist nach Demselben identisch mit *γ-Aethylpyridin* (3) und einem der Lutidine (4) aus Thieröl. Da die γ-Pyridincarbonsäure die Constitution $C_5H_4N_{[1]}(COOH)_{[4]}$ hat, so kommt dem γ-Aethylpyridin die Formel $C_5H_4N_{[1]}(C_2H_5)_{[4]}$ zu.

Nach A. Hantzsch (5) gilt der von Ihm (6) angegebene Schmelzpunkt (ca. 70°) des *Methylpseudolutidostyrils* für die nur durch Destillation erhaltene Substanz, während sich derselbe durch wiederholtes Lösen der Verbindung in Benzol und Fällen mit Ligroïn bis auf 90 bis 92° erhöht. Doch ist auch in diesem Falle die Hygroskopicität des Körpers einer scharfen Schmelzpunktbestimmung hinderlich.

Oechsner de Coninck (7) versuchte *Pyridinbasen* zu hydrüren, und zwar *β-Lutidin* (8) und *β-Collidin* (Siedep. 196°) aus Cinchonin und Brucin. Beide gaben beim Erhitzen mit

(1) An citirter Stelle und Compt. rend. **99**, 235. — (2) JB. f. 1880, 824, 1127. — (3) Ladenburg, JB. f. 1883, 669. — (4) JB. f. 1880, 1127 (Weidel und Herzig). — (5) Ber. 1884, 2906 (1). — (6) Dieser JB. S. 649. — (7) Bull. soc. chim. [2] **42**, 116; Compt. rend. **98**, 1438. — (8) Vgl. auch Derselbe, dieser JB. vorige Seite.

concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 220 bis 230° oder 240 bis 250° *Polyjodide*, welche nach der Analyse entweder *Trijodüre* oder *Jodhydrate* von *Dijodüren* waren. Es sind braune, sehr dichte Flüssigkeiten, welche oberhalb 200° unter theilweiser Zersetzung sieden. Durch Erhitzen von amorphem Phosphor und viel Jodwasserstoffsäure mit β-Collidin auf 100 und 130 bis 140° entstanden Phosphoniumjodid, Gase (darunter Wasserstoff und Phosphorwasserstoff) und eine kleine Quantität *β-Dihydrocollidin*. Letzteres bildet eine gegen 200 bis 205° unzersetzt siedende Flüssigkeit von gröfserer Dichte als das β-Collidin. Das *Chloroplatinat* stellt hellorangegelbe Blättchen vor, welche durch kochendes Wasser rascher und leichter zersetzt werden als das entsprechende β-Collidinsalz. Das *Goldsalz* ist unterschiedlich von dem sehr stabilen β-Collidinsalz äufserst unbeständig. Weiter versuchte Derselbe die Hydrogenisirung der beiden Basen (15 g) mit concentrirter Jodwasserstoffsäure (150 g) und Kupferspähnen (in Portionen von je 10 g eingetragen) unter Kühlung mit Eis von aufsen. Nach 4 bis 6 tägiger Einwirkung unter alternirendem Zusatz von Jodwasserstoffsäure und Kupferspähnen wurde decantirt und viel Wasser behufs Fällung des Kupferjodürs zugesetzt, aus dem Filtrate durch Schwefelwasserstoff das Kupfer entfernt und aus der concentrirten Lösung die Base in Freiheit gesetzt. Dieselbe siedete von 192 bis 199°. — *β-Lutidinjodmethylat*, welches durch Vereinigung der ätherischen Lösungen der Componenten bereitet wurde, gab beim Erhitzen mit Kaliumhydrat und Wasser im Sandbade bei hoher Temperatur ein brennbares Gas; vorher destillirte ein braunes leichtes Oel über, von scharfem, stechendem Geruch, während ein harziger Rückstand blieb. Das destillirte Oel wurde in Aether gelöst, dieser verdunstet, der bei 175 bis 185° siedende gelbe, in Wasser nicht, in Alkohol aber lösliche Rückstand in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Platinchlorid versetzt. Das gelbe flockige *Platinsalz* zersetzte sich sehr rasch, wenn Platinchloridüberschufs vorhanden war, und vertrug das Trocknen bei 60° nicht. Es löste sich in Alkohol. Die sehr verdünnte, anfangs gelbe Lösung des Chlorhydrats zeigt nach einigen Stunden eine schöne blaue

Fluorescenz. Bei der in gleicher Weise ausgeführten Destillation des *Jodäthylats* des *β-Lutidins* und des *Jodmethylats* des *β-Collidins*, wobei im ersten Falle ein mit leuchtender, im zweiten ein mit wenig leuchtender Flamme brennendes Gas auftrat, entstanden stark und durchdringend riechende Basen, die in Wasser fast nicht, in Aether sehr leicht sowie in Alkohol löslich waren. Dieselben destillirten zwischen 200 und 220° und reducirten Gold- und Platinchlorid mit großer Energie, selbst in salzs. Lösung, aus welchem letzteren Grunde sie Oechsner de Coninck für Hydrüre ansieht. Unter der Einwirkung von Natrium und absolutem Alkohol auf *β*-Lutidin entsteht ein *Hexahydrür*, $C_7H_{15}N$, des letzteren, wenn gewisse Bedingungen eingehalten werden. Der Siedepunkt des Hydrürs liegt anscheinend zwischen 155 und 160°. Der Körper bildet eine farblose, bewegliche, lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlichem, durchdringendem Geruche, ähnlich dem des Piperidins. Mit Jodmethyl liefert er leicht ein gut krystallisirtes *Jodmethylat*. Dieses ergiebt bei der Destillation mit einem geringen Ueberschuſs an Kali eine dem *Cicutin*, $C_8H_{17}N$, isomere Base, die gegen 160° siedet. Dieselbe hat wahrscheinlich die Constitution $C_5H_9(C_2H_5)N(CH_3)$. — Unter denselben Bedingungen ergab das *β*-Collidin ein *Hexahydrür*, $C_8H_{17}N$, von ähnlichem Aussehen. Dieses siedet gegen 175 bis 180° und ist ebenfalls dem Cicutin isomer. Seine Constitution ist wahrscheinlich $C_5H_8(CH_3, C_2H_5)NH$. Diese Hexahydrüre sind heftige Gifte und rufen dem sogenannten Cicutismus ähnliche Erscheinungen hervor. — Auch das *α-Collidin* aus Brucin scheint ein *Hexahydrür* zu erzeugen, das gleichfalls dem Cicutin isomer ist.

E. Dürkopf (1) gelangte durch Reduction von *Aldehydcollidin* mit Natrium und Alkohol in der Hitze zum *Aldehydcollidinhexahydrür*, $C_8H_{17}N$. Behufs der Isolirung destillirt man, übersättigt das Destillat mit Salzsäure, verdampft zur Trockne, preſst das *Chlorhydrat* ab, zerlegt durch Alkali und

(1) Ber. 1884, 1181.

destillirt die Base mit Wasserdampf. In reinem Zustande siedet dieselbe bei ca. 165°.

---

### Aromatische Amine.

Nach V. Merz (1) lassen sich *aromatische Amine* durch Umwandlung in die Diazochloride und Behandeln der letzteren mit Zinnsalz glatt in *Kohlenwasserstoffe* überführen.

K. Gousiorowski und V. Merz (2) haben die Bildung von *Nitrilen* und *Carbonsäuren* aus *aromatischen Aminen* untersucht. *Formanilid* liefert beim Erhitzen für sich am Rückflufskühler nur sehr wenig *Benzonitril*, mehr dagegen bei Zusatz von Zinkstaub, oder beim Durchtreiben seines Dampfes durch eine Lage von noch nicht schwach rothglühendem Zinkstaub. Das im letzteren Falle erhaltene Destillat besteht der Hauptsache nach aus Benzonitril und Anilin. *Formo-o-* und *-p-toluid* verhielten sich dem Formanilid ähnlich, es entstanden o- und p- *Tolunitril* neben o- und p- Toluidin. Nebenproducte traten bei diesem Verfahren nur in geringer Menge auf.

Nach A. Pinner (3) reagiren die *Amidine* sehr leicht mit *Cyanaten* und *Senfölen*, mit ersteren anscheinend in zwei Verhältnissen.

Nach Desselben (4) Angabe entstehen durch Einwirkung von salzs. *Hydroxylamin* auf die *Imidoäther* und die *Amidine* leicht und glatt *Oxyimidoäther* und *Oxyamidine*, von denen die ersteren dann bei der Verseifung die Oxyimidoverbindungen der Säuren selbst liefern, welche den Namen *Acidoxime* erhalten. Es wurden seither in dieser Richtung der *Benzimidoäther* und das *Benzamidin* untersucht. Ersterer kam im Gemisch mit einer äquivalenten Menge Benzimidoäther und soviel Alkohol,

(1) Ber. 1884, 420 (1). — (2) Ber. 1884, 73. — (3) Ber. 1884, 2520. — (4) Ber. 1884, 184.

dafs eine klare Lösung entstand, in Anwendung. Aether entzog der nach einigen Tagen mit Wasser verdünnten Lösung eine farblose, nicht unzerzetzt destillirende Flüssigkeit, den *Benzoximidoäther*, $C_6H_5C\equiv[=N(OH), -OC_2H_5]$. — Durch mehrstündiges Stehenlassen einer Mischung der wässerigen Lösungen äquivalenter Mengen salzs. Hydroxylamins und salzs. Benzamidins mit soviel Natriumcarbonatlösung, dafs das Hydroxylaminsalz zersetzt wird, Ausschütteln nach weiterem Zusatz von kohlens. Natrium mit Aether und Verdunstenlassen des letzteren resultirt *Benzoxamidin*, $C_6H_5C\equiv[=N(OH, -NH_2]$. Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Weingeist in grofsen durchsichtigen Platten. Es stimmt bis auf den Schmelzpunkt (80°) in seinen Eigenschaften mit dem von Tiemann (1) beschriebenen Additionsproducte (Schmelzpunkt 70°) von Hydroxylamin und *Benzonitril* überein.

W. Lossen (2) erkannte Pinner's (3) *Benzoximidoäther* als ein Gemisch von *α*- und *β-Aethylbenzhydroxamsäure*, $C_6H_5 C\equiv[=N(OH), -O(C_2H_5]$, aus dem sich nach Gürcke's (4) Verfahren die beiden Säuren rein gewinnen liefsen. Aufser diesen Verbindungen erhielt Lossen bei der Einwirkung von salzs. Hydroxylamin auf Benzimidoäther, die Er unterschiedlich von Pinner ohne Alkoholzusatz vor sich gehen liefs, in bedeutender Menge eine *Verbindung* $C_7H_8N_2O$, die in der sauren Lösung nach Ausschütteln der Aethylbenzhydroxamsäure mit Aether gelöst blieb und daraus durch kohlens. Alkali gefällt wurde. Sie liefs sich in wohlausgebildeten prismatischen Krystallen gewinnen, die bei 76 bis 77° schmolzen, ohne indessen durch öfteres Umkrystallisiren gereinigt worden zu sein. Der Körper wurde nicht näher untersucht. — A. Pinner (5) bemerkte hierzu, dafs bei der Darstellung seines „Benzoximidoäthers" unter Fortlassung des Alkohols jener Aether nur in geringer Menge, statt dessen aber bedeutende Quantitäten *Benzoxamidin* oder *-amidoxim*, $C_6H_5C\equiv[=NOH, -NH_2]$, entstehen und dafs jener Aether alsdann

(1) Ber. 1884, 128; dieser JB. S. 495. — (2) Ber. 1884, 1587. — (3) Vgl. die vorige Abhandlung. — (4) JB. f. 1880, 505. — (5) Ber. 1884, 1589.

allmählich krystallisirt. Sein Benzoximidoäther ist demnach vielleicht nur isomer mit der Aethylbenzhydroxamsäure, aber befähigt, sich in diese umzuwandeln.

E. Nölting und H. Collin (1) theilten einige Beobachtungen mit über die Nitrirung *aromatischer Amine* unter verschiedenen Bedingungen, namentlich bei oder ohne Gegenwart von viel Schwefelsäure. Bei Anwendung von *Anilin* (2) erhielten Sie kein modificirtes Resultat; auch für *Acetanilid* (3) fanden Sie nur, daſs man bei Anwendung von sehr viel Schwefelsäure (20 Thln.) neben dem sonst fast allein (neben wenig Orthoderivat) entstehenden *p-Mononitroacetanilid* etwas Metaderivat erhält. Für die Darstellung des Paraderivats empfehlen Sie im Uebrigen die Vorschrift, wonach man 1 kg Acetanilid in 4 kg Schwefelsäure von 66° B. auflöst und in diese Lösung unter Abkühlen mit Eis und Kochsalz 590 g (1 Mol.) Salpetersäure von 1,478 spec. Gewicht langsam einflieſsen läſst. Später gieſst man in eiskaltes Wasser u. s. w. — Wesentlich von den obigen verschiedene Resultate erhielten Sie bei der Nitrirung von *p-Toluidin*. Verwendeten sie nämlich auf 1 Thl. des letzteren 10 Thle. concentrirte Schwefelsäure + der nöthigen Menge Salpetersäure, so entstand ein Gemenge der isomeren *Mononitrotoluidine*, $C_6H_3(NH_{2[1]}, NO_{2[3]}, CH_{3[4]})$ [Schmelzpunkt 114° (4)] und $C_6H_3(NH_{2[1]}, NO_{2[2]}, CH_{3[4]}$ [Schmelzpunkt 78° (5)]; letzteres in vorherrschender Menge. Verwendeten Sie jedoch an Schwefelsäure das 15 bis 20 fache der obigen Menge, so trat nur das bei 78° schmelzende *o-Mononitro-p-toluidin* auf. Zur Darstellung des letzteren lösten Sie 100 g p-Toluidin in 2000 g Schwefelsäure von 66° B., kühlten die Lösung mit Eis und Kochsalz ab, lieſsen sodann aus einem Scheidetrichter langsam ein Gemisch von 75 g Salpetersäure (1,48 spec. Gewicht) mit 300 g

(1) Ber. 1884, 261. — (2) Vgl. Hübner und Frerichs, JB. f. 1877, 461 f. — (3) Vgl. Körner, JB. f. 1875, 344. — (4) JB. f. 1869, 402; f. 1878, 680; f. 1881, 434. — (5) JB. f. 1882, 536; siehe auch JB. f. 1879, 432; NB. im Original sind die zwei Constitutionsformeln genau umgekehrt (f. 114° 1, 2, 4 und f. 78° 1, 3, 4) angegeben.

Schwefelsäure einfliefsen und sorgten dafür, dafs die Reactionstemperatur höchstens einige Grade oberhalb 0° stieg. Später krystallisirt man zweckmäfsig aus verdünntem Alkohol um. — Bei *p-Acettoluid* erhält man durch directes Eintragen in rauchende Salpetersäure (oder besser noch durch Auflösen in 4 Thln. Schwefelsäure und Nitriren mit der berechneten Menge, durch 2 Thle. Schwefelsäure verdünnten Salpetersäure unter Eiskühlung) sowie späteres Verseifen das obige, bei 114° schmelzende Nitrotoluidin; durch Auflösen des Toluids indefs in 10 Thln. Schwefelsäure und Nitrirung in gewöhnlicher Weise entsteht ein Gemenge des bei 114° und 78° schmelzenden Körpers. — *o-Toluidin* giebt, wenn es in 10 Thln. Schwefelsäure nitrirt wird, ein neues, weiter unten in diesem JB. beschriebenes, bei 107° schmelzendes *Mononitrotoluidin* der Constitution $C_6H_3(NH_{2[1]}, CH_{3[2]}, NO_{2[5]})$; aus *o-Acettoluid* bildet sich bei der Nitrirung in 4 Thln. Schwefelsäure, wie beim p-Acettoluid angegeben, ein Gemisch des eben erwähnten und des bekannten (1), bei 128° schmelzenden Nitrotoluidins, dessen Constitution Sie aber im Gegensatz zu den früheren (1) Angaben als *p-Mononitro-o-toluidin*, $C_6H_3$ $(NH_{2[1]}, CH_{3[2]}, NO_{2[4]})$ angeben. — *m-Xylidin*, $C_6H_3(NH_{2[1]}, CH_{3[2]}, CH_{3[4]})$, liefert bei der Nitrirung in 10 Thln. Schwefelsäure das bei 123° schmelzende *Mononitro-m-xylidin* (2), dessen Constitutionsformel nach Ihnen gleich $C_6H_2(NH_{2[1]}, CH_{3[2]}, CH_{3[4]}, NO_{2[5]})$ ist; *m-Acetxylidid*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, CH_{3[3]}, NHC_2H_3O_{[4]})$, läfst sich durch Salpetersäure allein in das bei 76° schmelzende *Mononitro-m-xylidin* (3), durch Nitriren in 4 Thln. Schwefelsäure in ein Gemisch von diesem und dem Isomeren (2), durch Nitriren endlich in 10 Thln. Schwefelsäure in das letztere (123°) allein umwandeln. — *p-Monobromanilin*, in 10 Thln. Schwefelsäure nitrirt, giebt ein neues *p-Monobromnitroanilin* der Constitutionsformel $C_6H_3(NH_{2[1]}, NO_{2[3]}, Br_{[4]})$. Es schmilzt bei 131

(1) JB. f. 1880, 486. — (2) Nitroamidoxylol, JB. f. 1867, 694. — (3) JB. f. 1876, 707, wo übrigens, wie im betreffenden Original, der Schmelzp. zu 69° angegeben ist; ein drittes Nitroxylidin (JB. f. 1867, 698) schmilzt aber bei 130°; andere Isomere sind nicht bekannt. *(F.)*

bis 132° und krystallisirt aus Alkohol in platten Nadeln, die in Wasser sehr schwer, in anderen Mitteln leicht löslich sind. In Eisessig mit überschüssigem Brom behandelt geht es in das bei 102,5° schmelzende *Tribromnitroanilin* (1) über, wodurch seine Constitutionsformel erhärtet wird. — *Aethylacetanilid (Monoacetylmonoäthylanilin)*, welches einerseits durch Behandeln eines Gemisches von Mono- und Diäthylanilin mit Acetanhydrid, andererseits aus Natriumacetanilid mit Bromäthyl (zweckmäfsig bei Anwendung von Toluol als Lösungsmittel) (2) bereitet wurde, nitrirten Sie in 5 Thln. Schwefelsäure, wodurch Sie das von Weller (3) dargestellte *Mononitromonoäthylanilin* (Schmelzpunkt 96°) erhielten. Durch Zinn und Salzsäure lieferte dieses ein nicht näher untersuchtes *Monoäthylphenylendiamin*, dessen salzs. Salz weifse Blättchen zeigte. — Endlich wurde auch *Dimethylanilin* in 20 Thln. Schwefelsäure nitrirt, es entstand *p-Mononitrodimethylanilin* (4), nachweislich ohne Isomere.

R. Meldola (5) studirte eingehender (6) die Einwirkung von *Dibrom-α-naphtol* auf *aromatische Monoamine*. Beim Vermischen von Dibrom-α-naphtol mit 3 Thln. *Anilin* erstarrt das Ganze bald zu einer weifsen krystallinischen Masse von *Anilindibromnaphtolat*, $C_6H_7N \cdot C_{10}H_5Br_2(HO)$, erhitzt man nahe bis zum Siedepunkte des Anilins, so tritt bald eine tief röthlichbraune Farbe auf und es scheiden sich Krystalle aus. In 10 Minuten ist die Reaction beendigt. Die sich beim Erkalten ausscheidenden Krystalle schmelzen nach dem Waschen mit kaltem Alkohol und dem Krystallisiren aus siedendem Alkohol bei 179°. Es sind orangerothe, mit Alkohol, Benzol, Aceton und Chloroform eine orangefarbige, mit Eisessig in der Kälte eine fuchsinrothe, in der Siedehitze eine orangefarbige Lösung bildende Nadeln. Der Körper hat basische Eigenschaften, indem er sich in heifsen verdünnten Säuren löst und durch Alkalien wieder

(1) JB. f. 1875, 847. — (2) Vgl. Hepp, JB. f. 1877, 464. — (3) JB. f. 1883, 703 f. — (4) JB. f. 1875, 668; f. 1877, 466; f. 1879, 421. — (5) Chem. Soc. J. 45, 156. — (6) JB. f. 1883, 941.

gefällt wird. Salpetrige Säure, Acetylchlorid und Methyljodid lassen ihn unangegriffen. Die Substanz erwies sich als identisch mit dem *β-Naphtochinondianilid* von Goës (1) und Zincke (2) Die Reaction geht auch in einer Wasserstoffatmosphäre vor sich. Nebenproducte schienen nicht entstanden zu sein. Mit *p-Bromanilin, m-* und *p-Nitroanilin* liefert das Dibrom-α-naphtol die entsprechenden Derivate des β-Naphtochinondianilids. — *o-Toluidin* giebt mit Dibrom-α-naphtol ein rothbraunes Product, aus dem Alkohol aber nichts ausscheidet. Das *β-Naphtochinondi-o-toluidid* ist anscheinend in Alkohol löslich. — *β-Naphtochinondi-p-toluidid* (3), $C_{10}H_5\equiv[-O-C_7H_7N-, -NHC_7H_7]$, krystallisirt in langen orangefarbigen Nadeln, oder in rhomboëdrischen Krystallen mit grün metallischem Reflex und dem Schmelzpunkt 175°. — *β-Naphtochinondi-α-naphtylamin,* $C_{10}H_5\equiv[-O-C_{10}H_7N-, -NHC_{10}H_7]$, entsteht beim Erhitzen von Dibrom-α-naphtol mit *α-Naphtylamin.* Der Körper ist in Alkohol leicht löslich, er geht daher beim Behandeln der Reactionsmasse mit Alkohol in diesen über. *β-Naphtylamin* liefert das in Alkohol nicht lösliche *β-Naphtochinondi-β-naphtylamin,* $C_{10}H_5\equiv[-O-C_{10}H_7N-, -NH C_{10}H_7]$. Durch Krystallisiren aus Toluol und Fällen aus seiner Chloroformlösung mit Alkohol erhält man es in verfilzten rothen Nadeln, die bei etwa 246 bis 247° schmelzen. Seine basischen Eigenschaften sind nur sehr schwach; kochende verdünnte Säuren lassen es ungelöst. Heißer salzsäurehaltiger Alkohol nimmt es mit violetter Farbe auf. Mit starker Schwefelsäure erhitzt liefert es eine leicht lösliche *Sulfosäure.*

E. Nölting und Weingärtner (4) vermochten *Säureanilide* mit Salzsäure zu verbinden. *Acetanilid-Chlorhydrat* hat die Formel $[C_6H_5N(C_2H_3O)H]_2 . HCl$. Bei etwa einstündigem Erhitzen auf 250° in geschlossenem Gefäſse liefert es *Aethenyldiphenylamidinchlorhydrat,* $(CH_3)HC=[-NC_6H_5 . HCl, -N(C_6H_5)]$. Erhitzt man es dagegen 12 bis 15 Stunden auf 300 bis 330°,

(1) Diphenyldiimidonaphtol, JB. f. 1880, 692. — (2) JB. f. 1882, 786. — (3) Di-p-tolyldiimidonaphtol von Goës. — (4) Bull. soc. chim. [2] 42, 334 (Ausz.).

so entstehen neben Anilin und theerigen Producten *Chinolinbasen*, deren eine von der Formel $C_{11}H_{11}N$ bei 265 bis 268° siedet, während eine andere von der Formel $C_{12}H_{13}N$ bei 283 bis 285° kocht. Beide Basen ergeben beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid Farbstoffe.

W. Gebhardt (1) hat die Einwirkung von *Ammoniak* und *Aminen* auf *Thioharnstoffe* (2) und Harnstoffe näher untersucht. Während Er (3) bei den geschwefelten trisubstituirten Harnstoffen leicht eine Substitution erzielte, wobei zunächst der zweifach substituirte Amidrest, sodann auch der andere in Angriff genommen wurde, geht die gleiche Umwandlung bei den entsprechenden schwefelfreien Harnstoffen nur unter Druck vor sich (4). Die unsymmetrischen disubstituirten Thioharnstoffe verhalten sich wie die trisubstituirten und geben gleichfalls zuerst die monosubstituirten Thioharnstoffe. In beiden Fällen geht aber die Reaction meistens sofort weiter, indem das überschüssige Amin in die beiden Amidreste der Thioharnstoffe eingreift (3). — *Diphenylthioharnstoff* gibt bei kurzem Erhitzen im geschlossenen Rohre mit alkoholischem Ammoniak auf 100° *Monophenylthioharnstoff* und Anilin, *Di-β-naphtylthioharnstoff* (Schmelzp. 193°) unter gleichen Bedingungen *Mononaphtylthioharnstoff* (Schmelzp. 180°), $CS(NH_2)NHC_{10}H_7$, und β-Naphtylamin. — *Di-o-tolylthioharnstoff* (3) ergiebt beim Kochen mit Anilin Diphenylthioharnstoff neben o-Toluidin. *Di-p-tolylthioharnstoff* scheint nicht in dieser Weise zu reagiren. *m-Mononitrodiphenylthioharnstoff* (5), $CS=[-NHC_6H_5, -NHC_6H_4NO_2]$, setzt sich mit Anilin in m-Nitranilin und Thiocarbanilid (Diphenylthioharnstoff) um. — Weiter untersuchte Derselbe auch die Einwirkung von Aminen auf von Diaminen abstammende Thioharnstoffe (6). *Toluylendithioharnstoff*, $C_7H_6=(NHCSNH_2)_2$, aus Toluylendiamin (α-m-) und Rhodanwasserstoffsäure entstanden, sowie *Toluylendiphenyldithioharn-*

(1) Ber. 1884, 3043. — (2) Vgl. Weith, JB. f. 1875, 721; Clermont, JB. f. 1876, 758. — (3) Gebhardt, dieser JB. folgende Seite. — (4) Vgl. Michler, über den Triphenylharnstoff, JB. f. 1876, 754. — (5) Losanitsch, JB. f. 1881, 456. — (6) Lussy, JB. f. 1874, 755; f. 1875, 721.

*stoff* (1), $C_7H_6$=($NHCSNHC_6H_5$)$_2$, aus Toluylendiamin und Phenylsenföl erhalten, liefern beim Kochen mit Anilin Thiocarbanilid neben Toluylendiamin und im ersteren Falle auch Ammoniak. Durch concentrirte Salzsäure aus diesen beiden Thioharnstoffen *Toluylensenföl* zu erhalten, wie Lussy (2) angegeben hatte, gelang Gebhardt ebensowenig wie Steudemann (1).

Derselbe (3) hat Seine (4) Untersuchungen über die Einwirkung von *Senfölen*, *Isocyansäureäthern*, *Rhodanwasserstoffsäure* und *Cyansäure* auf *secundäre Amine* fortgesetzt und ist dabei zu analogen Resultaten wie seither gelangt. Senföle erzeugten jedesmal trisubstituirte Thioharnstoffe, gemäfs der Gleichung (5): $RNCS + R_1R_2NH = CS$=[-NHR, -$NR_1R_2$], Isocyansäureäther die trisubstituirten Harnstoffe nach: $RNCO + R_1R_2NH = CO$=[-NHR, -$NR_1R_2$], während Sulfocyansäure und Cyansäure die unsymmetrischen, disubstituirten Thioharnstoffe und Harnstoffe lieferten, gemäfs den Gleichungen: $HNCS + R_1R_2NH = CS(NH_2)NR_1R_2$ und $HNCO + R_1R_2NH = CO(NH_2)NR_1R_2$. Aufser den aromatischen Senfölen wurden auch Methyl- und Allylsenföl und aufser den secundären aromatischen Aminen auch *Diäthylamin* in den Kreis der Betrachtungen gezogen. Von Isocyansäureäthern wurde auch diesmal nur das *Phenylisocyanat* (*Carbanil*) in Anwendung gebracht. — Ueber die bereits früher (4) beschriebenen Verbindungen ist Folgendes nachzutragen. *Methyldiphenylthioharnstoff* wird beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° leicht und glatt in Monophenylthioharnstoff und Monomethylanilin gespalten, während er beim Kochen mit o-Toluidin in *Di-o-tolylthioharnstoff*, $CS(NHC_7H_7)_2$, vom Schmelzpunkt 159° übergeht. Letzterer Körper entsteht auch bei kurzem Kochen von *Phenyl-o-tolylthioharnstoff* mit o-Toluidin. *Aethyldiphenylthioharnstoff* wird durch kochendes Anilin in Aethylanilin und Diphenylthioharnstoff gespalten.

(1) Lussy gab dessen Schmelzpunkt zu 238°, Steudemann, Inauguraldissertation, Berlin 1884, zu 172°, Gebhardt zu 173° an. — (2) JB. f. 1875, 722. — (3) Ber. 1884, 3033. — (4) Dieser JB. S. 506. — (5) In dieser und den folgenden Gleichungen bedeuten R, $R_1$ und $R_2$ Alkyle und Phenylreste.

*Phenylmethyl-o-tolylthioharnstoff*, $CS=[-NHC_7H_7, -N(CH_3)C_6H_5]$, eine beim Zusammengiefsen von Methylanilin und o-Tolylsenföl entstehende, in silberglänzenden, bei 121° schmelzenden Blättchen krystallisirende Verbindung, sowie *Phenyl-o-tolylthioharnstoff* ergeben beim Kochen mit Anilin glatt Diphenylthioharnstoff neben Methylanilin und o-Toluidin resp. nur o-Toluidin. *Phenylmethyl-p-tolylthioharnstoff* liefert dagegen beim Kochen mit Anilin zunächst nur Methylanilin und *Phenyl-p-tolylthioharnstoff* (1). Letzterer Körper, den Derselbe auch aus Phenylsenföl und p-Toluidin mit der gröfsten Leichtigkeit erhielt, geht erst bei längerem Kochen mit Anilin in *Diphenylthioharnstoff* (*Thiocarbanilid*) und p-Toluidin über. Der *Triphenylthioharnstoff* resultirte auch beim Erhitzen des Gemisches von Diphenylamin und Phenylsenföl auf über 400° nicht in besserer Ausbeute als früher. Beim Kochen mit Anilin liefert er Thiocarbanilid und Diphenylamin. Sowohl der *Methyl-* als der *Aethyldiphenyl-* und der *Triphenylharnstoff* zerfallen beim Erhitzen für sich in Isocyansäurephenyläther und Methyl- resp. Aethylanilin. Der unsymmetrische *Methylphenylthioharnstoff* gab beim Kochen mit Anilin, ebenso wie der unsymmetrische *Aethylphenyl-* und der *Monophenylthioharnstoff*, Diphenylthioharnstoff. — Folgende Verbindungen wurden neu dargestellt, nach den zu Anfang dieses Berichtes angegebenen Methoden. *Allylphenyläthylthioharnstoff*, $(C_3H_5)HN-CS-N(C_2H_5)C_6H_5$, läfst sich durch Zusammengiefsen von gleichen Molekülen Aethylanilin und Allylsenföl gewinnen. Aus dem dickflüssigen Gemische scheiden sich nach einigen Tagen lange Krystallnadeln aus und bald erstarrt fast die ganze Masse. Der Thioharnstoff schmilzt schon bei etwa 26°, löst sich sehr leicht und scheidet sich aus allen Lösungsmitteln als Oel aus. Der aus Methylanilin und Methylsenföl entstehende *symmetrische Dimethylphenylthioharnstoff*, $(CH_3)HN-CS-N(CH_3)C_6H_5$, krystallisirt in glasglänzenden, durchsichtigen Prismen vom Schmelzpunkt 114°, die Alkohol sehr leicht, Wasser fast

(1) Schmelzpunkt 141°, während Staats, JB. f. 1880, 538, für denselben Körper (p-Tolylphenylsulfoharnstoff) 136 bis 137° angab.

nicht löst. *Methylphenyläthylthioharnstoff*, $(CH_3)HN-CS-N(C_2H_5)C_6H_5$, aus Aethylanilin und Methylsenföl entstehend, krystallisirt gut, löst sich noch leichter in Alkohol als der vorige Körper. Beide geben beim Kochen mit Anilin Diphenylthioharnstoff neben Methyl- resp. Aethylanilin. Der *Methylphenylthioharnstoff*, $CS=[-NHCH_3, -NHC_6H_5]$, der sich aus Methylsenföl und Anilin als ein in sechsseitigen Tafeln vom Schmelzpunkt 113° krystallisirender, in Alkohol leicht löslicher Körper erhalten läfst, geht bei kurzem Erhitzen mit Anilin gleichfalls in Thiocarbanilid über. *Diäthylallylthioharnstoff*, $(C_3H_5)HN-CS-N(C_2H_5)_2$, aus Diäthylamin und Allylsenföl erhalten, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in nadelförmigen Prismen vom Schmelzpunkt 55°, die sich leicht in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroïn, nicht in Wasser lösen. Aus einem Gemisch von Benzol und wenig Ligroïn erscheint er in concentrisch gruppirten langen Nadeln. *Diäthyl-o-tolylthioharnstoff*, $(C_7H_7)HN-CS-N(C_2H_5)_2$, aus o-Tolylsenföl und Diäthylamin entstehend, krystallisirt aus warmem Alkohol in schönen glasglänzenden Nadeln und Prismen vom Schmelzpunkt 102°. Beim Erhitzen mit Anilin liefert er glatt Diphenylthioharnstoff, Diäthylamin und o-Toluidin. *Diäthylphenylharnstoff*, $(C_6H_5)HN-CO-N(C_2H_5)_2$, aus Diäthylamin und Phenylisocyanat erzeugt, krystallisirt aus Benzol in schönen, bei 85° schmelzenden Nadeln, die Alkohol leicht löst. *Di-β-naphtylphenylharnstoff*, $(C_6H_5)HN-CO-N(C_{10}H_7)_2$, aus Di-β-naphtylamin und Carbanil gewonnen, stellt kleine weifse Nadeln vor, die in kaltem Alkohol fast unlöslich sind und nach dem Umkrystallisiren aus warmem Alkohol bei 179° schmelzen. *Piperidin* und Phenylsenföl bilden unter lebhafter Reaction *Piperidylphenylthioharnstoff*, $(C_6H_5)HN-CS-N=C_5H_{10}$, der in warmem Alkohol sehr leicht löslich ist und daraus in dicken glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 98° krystallisirt. Beim Kochen mit Anilin liefert der Körper Piperidin und Diphenylthioharnstoff. Bei der Einwirkung von o- und p-Tolylsenföl auf Piperidin entstehen *Piperidyl-o-* und *-p-tolylthioharnstoff*, $(C_7H_7)HN-CS-N=C_5H_{10}$. Das o-Derivat krystallisirt aus heifsem Alkohol in grofsen glasglänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 98°, das

p-Derivat in dicken Prismen oder langen Nadeln, die in warmem Alkohol sehr leicht löslich sind und bei 132° schmelzen. *Piperidylmethylthioharnstoff*, $(CH_3)HN-CS-N=C_5H_{10}$, löst sich sehr leicht in Alkohol und krystallisirt daraus in dicken, rhombischen, bei 125° schmelzenden Prismen. *Piperidylphenylharnstoff*, $(C_6H_5)HN-CO-N=C_5H_{10}$, aus *Carbanil* und Piperidin entstanden, löst sich leicht in heifsem Alkohol und in Benzol. Aus ersterem krystallisirt er in Prismen, aus letzterem fällt ihn Ligroïn in langen, bei 168° schmelzenden Nadeln. *Piperidylthioharnstoff*, $H_2N-CS-N=C_5H_{10}$, wird durch Verdampfen eines Gemisches der Lösungen von Rhodankalium und schwefels. Piperidin zur Trockne, Auskochen des Rückstandes mit absolutem Alkohol und langsames Verdunstenlassen der Lösung in grofsen 4- und 6seitigen, in Alkohol und Wasser sehr leicht löslichen, in warmem Aceton und in Chloroform ebenfalls löslichen Tafeln gewonnen. Aus heifsem Benzol, worin er schwer löslich ist, krystallisirt der Körper in feinen, langen, bei 92° schmelzenden Nadeln. Auch *Coniin* giebt wie das Piperidin mit Senfölen gut krystallisirende Körper, von denen die folgenden beschrieben wurden. *Coniylphenylthioharnstoff*, $(C_6H_5)HN-CS-N=C_8H_{16}$, aus Coniin und Phenylsenföl erhalten, bildet seideglänzende Nadeln bis glasglänzende Prismen vom Schmelzpunkt 88°. Mit Phenylisocyanat liefert Coniin einen in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff leicht löslichen, schwer zu reinigenden Körper, wahrscheinlich *Coniylphenylharnstoff*, $(C_6H_5)HN-CO-N=C_8H_{16}$. — Methylanilin und Chlorkohlensäureäther reagiren äufserst heftig auf einander. Verdünnt man die Base stark mit Aether und läfst den Chlorkohlensäureäther tropfenweise hinzutreten, so scheidet sich sofort salzs. Methylanilin aus und die Lösung enthält *Methylphenylurethan*, $C_2H_5O-CO-N(CH_3, C_6H_5)$, welches nach einmaliger Rectification in ganz trockenem Zustande ein bei 243 bis 244° destillirendes, hellgelbes, in Alkalien unlösliches, in starker Salzsäure wenig lösliches Oel bildete. Dieses Urethan ist gegen Amine sehr beständig. Beim Erhitzen mit Anilin im geschlossenen Rohre auf etwa 200° lieferte es nicht den erwarteten Methyldiphenylharnstoff. — *Tertiäre*

*Amine* und *Pyridin* lieferten mit Senfölen auch bei sehr hohen Temperaturen keine festen Körper, mit Carbanil dagegen leicht gut krystallisirte, hochschmelzende, in Alkohol schwer lösliche Körper, über die Gebhardt später berichten wird.

Alfonso Tursini (1) liefs *Persulfocyansäure* auf einige *aromatische Amine* einwirken (2). Eine Lösung von Persulfocyansäure (1 Thl.) in geschmolzenem *p-Toluidin* (2 Thln.) erstarrt beim Abkühlen zu einer Masse, die aus Alkohol in mikroskopischen Nadeln krystallisirt. Natronlauge löst den Körper, Salzsäure fällt ihn wieder. Der Schmelzpunkt ist 158°, die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_9H_{11}N_3S_2$ eines *Monotolylthiobiurets*. Aus einer Lösung des Biurets in warmer Eisenchloridlösung scheidet sich ein krystallinisches Pulver aus, das aus Alkohol in grofsen Krystallen anschiefst. — *Monoäthylphenylthiobiuret*, $C_8H_8N_3S_2(C_2H_5)$ entsteht, wenn *Monophenylthiobiuret* (2) (1 Mol.) in einem Gemisch von Alkohol und wässerigem Ammoniak gelöst und dazu Aethyljodid (1 Mol.) gefügt wird. Die farblos gewordene Flüssigkeit läfst auf Wasserzusatz das Aethylderivat als ein bald erstarrendes Oel ausfallen. Dieses krystallisirt aus Alkohol in rhombischen, bei 109° schmelzenden Tafeln. In analoger Weise liefert Monotolylthiobiuret das aus Alkohol in grofsen Nadeln vom Schmelzpunkt 134° krystallisirende *Monoäthyltolylthiobiuret*, $C_9H_{10}N_3S_2(C_2H_5)$. Methyljodid liefert mit beiden Thiobiureten ebenfalls gut krystallisirende Substanzen. — Da sowohl bei der Darstellung wie bei vorsichtigem Destilliren der Aethylverbindungen starker Mercaptangeruch auftritt, so nimmt Tursini an, dafs in diesen die Aethylgruppe mit einem der beiden Schwefelatome zusammenhängt. — Acetylchlorid reagirt auf Phenyl- und Tolylthiobiuret beim Erhitzen am Rückflufskühler, bis die Masse gelb geworden ist. Bei langsamem Verdunsten des überschüssigen Acetylchlorids hinterbleiben gelbe, aus Alkohol krystallisirbare Massen. Der so aus p-Tolylthiobiuret erhaltene Körper bildet gelbliche, bei

(1) Ber. 1884, 584; Gazz. chim. ital. **14**, 157. — (2) Vgl. Glutz, JB. f. 1870, 413.

166° unter Zersetzung schmelzende Nadeln von der Zusammensetzung eines *Acetyltolylthiobiurets*, $C_9H_{10}N_3S_2(C_2H_3O)$ (1). — *Dimethylanilin* verhält sich gegen Persulfocyansäure ganz anders als jene primären Monoamine. Beim Erwärmen von Persulfocyansäure (20 g) mit Dimethylanilin (30 g) löst sich zunächst die Säure, bei weiterem Erhitzen entweicht ein Gas und die Masse wird dunkelgrün. Durch Umkrystallisiren derselben aus wenig Alkohol, Ausschütteln der erhaltenen Krystalle mit Aether, Verdunstenlassen der resultirenden ätherischen Lösung und Umkrystallisiren des Rückstandes wird eine bei 125° schmelzende Base erhalten. Dieselbe ist gelblich gefärbt, läfst sich aber farblos erhalten, wenn sie mit Zinn und Salzsäure erwärmt, die Lösung mit Natronlauge bis zur Wiederauflösung des Zinnhydrats versetzt und die Base aus Alkohol umkrystallisirt wird. Die erhaltenen weifsen Krystalle lösen sich leicht in Salzsäure; Platinchlorid erzeugt in dieser Lösung einen gelben, leicht zersetzlichen Niederschlag. Erhitzen mit starker Salzsäure auf 200°, sowie Schmelzen mit Kaliumhydrat liefs die Base unverändert. Dieselbe destillirt in hoher Temperatur fast unzersetzt; sie stellt ein *Tetramethylthioanilin*, $[C_6H_4N(CH_3)_2]_2S$, vor. Der in Aether unlösliche Theil des aus Alkohol krystallisirten Reactionsproductes von Dimethylanilin und Persulfocyansäure krystallisirte aus Alkohol in perlmutterglänzenden, bei 168° schmelzenden Blättchen, welche sich als das *sulfocyans. (rhodanwasserstoffs.) Salz* des Tetramethylthioanilins erwiesen. Es läfst sich auch beim Eindampfen einer alkoholischen Lösung von Sulfocyansäure mit der Base gewinnen. Die Salze des Tetramethylthioanilins sind sehr unbeständig. Das *salzs.* und *schwefels. Salz* sind sehr leicht löslich, das *oxals. Salz* krystallisirt zwar, läfst sich aber aus Wasser und Alkohol nicht umkrystallisiren. Das *pikrins. Salz*, $[C_6H_4N(CH_3)_2]_2S . C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirt in schönen, gelben, nicht in Wasser, schwer in Alkohol löslichen Nadeln, wenn eine kalt

(1) In beiden Originalabhandlungen sind die Formeln falsch, in den Ber. auch der Name. Obige Formel ergiebt sich aus den Analysenresultaten *(B. I)*.

gesättigte Lösung von Pikrinsäure in Alkohol mit einer heifsen alkoholischen Lösung der Sulfobase versetzt wird. Bei der Reaction von Persulfocyansäure auf Dimethylanilin treten aufser Tetramethylthioanilin, Schwefelkohlenkoff, Schwefelwasserstoff und Ammoniak auf. — *Dimethyl-p-toluidin* liefert in analoger Weise behandelt kein *Tetramethylthiotoluidin*.

Nach J. A. Bladin (1) sind die Producte der Einwirkung von *o-Diaminen* mit Cyan von der Formel $C_nH_{2n-8}N_4$ (n = 8, 9 u. s. w.) im Allgemeinen stabiler als die durch Reaction des Cyans auf Monoamine entstehenden Körper (2). Jene sind ziemlich starke Basen und liefern mit Säuren zwei Reihen von Salzen. Die mit 2 Mol. Säure sind wenig beständig und verlieren unter der Einwirkung von Wasser ein Mol. Säure. Bei mehrstündiger Einwirkung in Wasserbadtemperatur scheidet verdünnte wässerige Salzsäure aus diesen Basen 1 Atom Stickstoff und 1 Atom Wasserstoff aus und führt 1 Atom Sauerstoff ein. Die so entstehenden Körper von der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-9}N_3O$ sind schwächere Basen als die ursprünglichen. Mit 1 Mol. einer einbasischen Säure bilden sie unbeständige Salze. Gleichzeitig sind sie auch sehr schwache Säuren; Kalilauge löst sie, Kohlensäure fällt sie wieder. Bei 150° scheidet wässerige Salzsäure aus den Basen $C_nH_{2n-8}N_4$ zweimal NH ab und führt 2 Atome Sauerstoff ein, wodurch schwach sauere Körper der allgemeinen Formel $C_nH_{2n-10}N_2O_2$ entstehen, die keine basischen Eigenschaften mehr besitzen. Untersucht wurden bis jetzt die vom *o-Phenylendiamin* und vom *m-p-Toluylendiamin* abstammenden Cyanirungsproducte.— *Dicyan-m-p-toluylendiamin*, $(CH_3)C_6H_3$=[-NH-C(NH)-C(NH)-NH-], entsteht durch Einleiten von Cyan in eine Lösung von m-p-Toluylendiamin. Die aus der zu Anfang klaren braunen Flüssigkeit nach einigen Tagen erscheinende, granatrothe, krystallinische Masse reinigt man durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser unter Thierkohlezusatz. Die jetzt fast farblosen Krystalle enthalten 1 Mol.

(1) Bull. soc. chim. [2] 42, 104 (Corresp.). — (2) Dieser JB. S. 696 f.

Wasser, welches sie bei 100° abgeben. Wasser nimmt sie schwer, Alkohol dagegen ebenso wie Aether leicht auf. Etwas über 240° tritt Schmelzen unter Zersetzung ein. Bei vorsichtigem Erhitzen läfst sich der Körper theilweise sublimiren. Die Salze sind farblos, bis auf die gelben Chloroplatinate. Das eine *Chlorhydrat,* $C_9H_{10}N_4 . 2HCl$, entsteht auf Zusatz von Salzsäure zur heifsen alkoholischen Lösung der Base. Es bildet kleine Nadeln oder mikroskopische Tafeln. Das zugehörige *Chloroplatinat,* $C_9H_{10}N_4 . 2HCl . PtCl_4 . 2H_2O$, erhält man durch Zusatz von Salzsäure und Platinchlorid zur heifsen alkoholischen Lösung der Base. Es stellt gelbe mikroskopische Tafeln vor. Das Krystallwasser desselben entweicht im Vacuum und beim Stehen über Schwefelsäure. Das zweite *Chlorhydrat,* $C_9H_{10}N_4 . HCl . {}^1/_2H_2O$, erhält man durch Lösen des ersten Chlorhydrates in heifsem Wasser und Abkühlen in Nadeln, die leicht in Wasser, schwerer in Alkokol löslich sind und bei 100° ihr Krystallwasser verlieren. Das correspondirende *Platindoppelsalz,* $(C_9H_{10}N_4 . HCl)_2 . PtCl_4 . 2H_2O$, bildet sich unter der Einwirkung des Wassers aus dem vorigen Chloroplatinat. Es krystallisirt in kleinen, schwer in Wasser und Alkohol löslichen Nadeln. Sein Krystallwasser verliert es beim Stehen im Vacuum oder über Schwefelsäure. Das *Sulfat,* $C_9H_{10}N_4 . H_2SO_4 . H_2O$, wird durch Schwefelsäure aus der alkoholischen Lösung der Base als weifses, krystallinisches Pulver gefällt. Es verliert beim Waschen mit Wasser Säure. — Die bei der Einwirkung verdünnter Salzsäure auf Dicyan-m-p-toluylendiamin bei 100° entstehende sauerstoffhaltige Verbindung (siehe oben) wird durch Ammoniak in der Hitze in kleinen Nadeln gefällt. Sie hat entweder die Formel $(CH_3)C_6H_3$=[-N=C(OH)-C(NH)-NH-], oder $(CH_3)C_6H_3$=[-N-C(NH)-C(OH)-NH-]. Der Körper löst sich sehr wenig in Wasser und Alkohol. Er läfst sich sublimiren und schmilzt bei 290° unzersetzt. Die Salze dieser schwachen Base mit 1 Mol. Säure (solche mit mehr Säure existiren nicht) werden durch Wasser und Alkohol zum Theile zersetzt, ebenso durch Trocknen. Das *salzs. Salz* bildet kleine farblose, sehr leicht in Wasser und Alkohol lösliche Nadeln. Das *Chloroplatinat* ist mäfsig leicht löslich und

anscheinend amorph. Das *Sulfat* stellt kleine, sehr leicht lösliche, das *Nitrat* ebenfalls Nadeln vor. Der aus Dicyan-m-p-toluylendiamin durch sehr verdünnte Salzsäure bei 150° gebildeten Producte sind zwei. Das eine, von der Zusammensetzung $C_9H_9N_3O$, scheint mit obigem bei 100° entstandenen isomer zu sein. Zur Trennung desselben von dem zweiten Körper, von der Zusammensetzung $C_9H_8N_2O_2$ (siehe oben), behandelt man das Reactionsproduct mit kalter Salzsäure. Diese läfst den zweiten Körper ungelöst. Die Verbindung $C_9H_9N_3O$ fällt man aus der salzsauren Lösung durch Ammoniak und krystallisirt sie aus Wasser um. Die so erhaltene krystallinische Substanz ist wasserfrei. Dieselbe ähnelt ihrem oben besprochenen Isomeren, löst sich aber leichter in Wasser und Alkohol. Ammoniak fällt sie unterschiedlich von jenem aus der Lösung in verdünnter Salzsäure nicht aus. Beim Erhitzen des Körpers auf 230 bis 240° zersetzt sich derselbe, bei 270° verkohlt er vollständig. Mit Salzsäure auf 150° erhitzt geht er in die nachfolgende Verbindung über. Der in kalter Salzsäure unlösliche Theil des Reactionsproductes von Salzsäure und *Dicyan-m-p-toluylendiamin* bei 150° hat nach dem Umkrystallisiren die Zusammensetzung $C_9H_8N_2O_2 . {}^1/_2H_2O$. Das Krystallwasser geht bei 110° noch nicht, wohl aber bei 135° fort. Wasser löst den Körper sehr schwer, Alkohol leichter. Der Schmelzpunkt ist 295°. Alkalilauge löst die Verbindung; die *Salze* mit Metallen sind wenig beständig. Aus der ammoniakalischen Lösung des Körpers fällt Chlorbaryum das *Baryumsalz* als käsigen Niederschlag. Bladin hält das Product für identisch mit Hinsberg's (1) *Anhydroamidooxalyltoluidsäure*, $C_6H_3(CH_3)=[-N=C(OH)-C(OH)=N-]$, welche Bladin *Dioxytoluchinoxalin* nennt. — Bei der Reduction mit Zink und Salzsäure liefert das Dicyan-m-p-toluylendiamin Ammoniak und eine in Aether lösliche, ölige, an der Luft verharzende Base, deren ätherische Lösung bei Sättigung mit Salzsäuregas mikroskopische, sehr zerfliefsliche Nadeln abscheidet. Diese werden an feuchter Luft violett. Wegen seiner Unbe-

(1) JB. f. 1883, 723.

ständigkeit liefs sich das Product nicht in analysirbarem Zustande erhalten. — *Dicyan-o-phenylendiamin*, $C_6H_4$=[-NH-C(NH)-C(NH)-NH-], entsteht beim Einleiten von Cyangas in eine concentrirte alkoholische Lösung von o-Phenylendiamin. Aus der tiefbraunen Flüssigkeit scheidet sich nach einiger Zeit eine krystallinische braune Masse aus, welche beim Umkrystallisiren aus heifsem, etwas Alkohol enthaltendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle ein hellgelbes krystallinisches Pulver liefert. Wasser enthält dasselbe nicht. Der Körper löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und schmilzt bei 280°. Bei vorsichtigem Erhitzen läfst er sich sublimiren. Die Base liefert zwei *Chloroplatinate*. Dasjenige von der Formel $C_8H_8N_4 . 2HCl . PtCl_4 . 3H_2O$ bildet sich bei Zusatz von Platinchlorid zur heifsen wässerigen Lösung der Base. Es stellt goldgelbe Blättchen vor. Wasser führt es in das andere Chloroplatinat, $(C_8H_8N_4 . HCl)_2 . PtCl_4 . H_2O$, über. Dieses bildet gelbe mikroskopische Nadeln. Durch mehrstündiges Erhitzen der Lösung der Base in verdünnter Salzsäure auf 100° geht dieselbe in eine Verbindung $C_6H_4$=[-NH-C(NH)-C(OH)=N-] über, die durch Ammoniak als voluminöser Niederschlag gefällt wird. Sie löst sich wenig in Wasser, schmilzt oberhalb 280°, läfst sich sublimiren und zeigt schwach basische Eigenschaften. Ein aus dem Dicyan-o-phenylendiamin durch Salzsäure bei 150° erzeugter Körper von der Formel $C_6H_4$=[-N=C(OH)-C(OH)=N-] — *Dioxychinoxalin* — bildet kleine, bei 290° schmelzende Nadeln, die sich schwer in Wasser lösen. Diese Verbindung giebt Metallsalze. In krystallisirtem Zustande enthält dieselbe 1 Mol. Wasser, das beim Stehen über Schwefelsäure fortgeht.

In einer Abhandlung über das Verhalten der *aromatischen Diamine* gegen salpetrige Säure bestätigt A. Ladenburg (1) zunächst die Angaben von Biedermann und Ledoux (2) über die Darstellung und die Eigenschaften des *Mononitrodiacetophenylendiamins* aus p-Phenylendiamin. Dagegen konnte Derselbe die Identität des durch Erwärmen

(1) Ber. 1884, 147. — (2) JB. f. 1874, 746.

dieses Nitroderivates mit verdünnter Natronlauge entstehenden, in tiefrothen Nadeln krystallisirenden Körpers mit dem ihm im Aeufseren etwas ähnelnden *Nitrophenylendiamin* vom Schmelzpunkt 195°, welches aus dem bei 175° schmelzenden Dinitroanilin (1) durch Reduction mit Schwefelammonium entsteht, nicht constatiren. Der aus dem Nitrodiacetphenylendiamin entstehende Körper erwies sich vielmehr als ein *Mononitromonoaceto-p-phenylendiamin*, $C_6H_3(NO_2, NH_2, NHC_2H_3O)$. Die Verbindung schmilzt bei 186° und löst sich in verdünnten Mineralsäuren erst beim Erwärmen unter Salzbildung auf. Um das entsprechende *Mononitro-p-phenylendiamin*, $C_6H_3[NO_2, (NH_2)_2]$, zu gewinnen, kocht man die Mono- oder Diacetverbindung etwa 15 Minuten lang mit starker Salzsäure, verdünnt mit Wasser, übersättigt mit Ammoniak und krystallisirt das beim Erkalten in dunklen Nadeln sich ausscheidende Product aus heifsem Wasser um. Die so resultirenden, stark grün glänzenden und bei 137° schmelzenden Nadeln von fast schwarzer Farbe lösen sich leicht in verdünnten Säuren unter Bildung schöner, gut charakterisirter Salze. Aus einer Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure fällt salpetrigs. Kalium schon in der Kälte ein braunes amorphes Pulver aus. — Einen ganz ähnlich aussehenden Körper liefert *salzs. p-Phenylendiamin* mit salpetrigs. Kalium, doch ist dann längeres Stehenbleiben oder besser Kochen erforderlich, um die Abscheidung des braunen Pulvers zu erzielen. Das letztere ist in allen üblichen Lösungsmitteln unlöslich, läfst sich daher durch successives Waschen mit heifsem Wasser, Alkohol und Aether reinigen. Seine Zusammensetzung entspricht sehr ungenügend der Formel $C_{12}H_{12}N_8O_3$. — Das bei 195° schmelzende Nitrophenylendiamin liefert mit Essigsäureanhydrid eine *Diacetverbindung*, die aus Eisessig in farblosen Nadeln krystallisirt, in kaltem Alkohol fast unlöslich ist und bei 227° schmilzt. Aus dieser konnte durch trockene Destillation die Aethenylverbindung nicht erhalten werden, weil Verkohlung eintrat. Da dieses

(1) Rudnew, JB. f. 1871, 709, aus Dinitroacetanilid vom Schmelzpunkte 120° dargestellt.

Nitrophenylendiamin aus einem Dinitroanilin, welches die Nitrogruppen in m-Stellung zu einander (1) und die eine derselben in p- Stellung zur Amidogruppe enthält (2), dem also die Constitution $C_6H_3(NH_2)_{[1]}(NO_2)_{[2]}(NO_2)_{[4]}$ zukommt, durch Reduction der in o-Stellung zur Amidogruppe befindlichen Nitrogruppe entsteht, so hat es die Constitution $C_6H_3(NH_{2[1]}, NH_{2[2]}, NO_{2[4]})$. — Das bei 137° schmelzende Nitrophenylendiamin hat dagegen die Formel $C_6H_3(NH_2)_{[1]}(NO_2)_{[2]}(NH_2)_{[4]}$.

O. Fischer und G. Körner (3) erhielten durch Einwirkung von *Chloroform* auf *Diphenylamin* statt des erwarteten *Triphenylparaleukanilins* (*Anilinblauleukobase*) erhebliche Mengen *Acridin* und zwar in besserer Ausbeute als bei der Einwirkung von Ameisensäure auf Diphenylamin (4). Man erhitzt 1 Thl. Chloroform mit 2 Thl. Diphenylamin, 2 Thl. Chlorzink und etwa 1 Thl. Zinkoxyd im geschlossenen Rohre 7 bis 8 Stunden auf 200 bis 210°, zieht das Rohproduct mit concentrirter Salzsäure in der Siedehitze aus, gießt das Filtrat in Wasser und fällt nach abermaligem Filtriren das Acridin mit Alkali. Das so erhaltene Product zeigt nach dem Umkrystallisiren aus heißem Wasser den Schmelzpunkt 110 bis 111°; es bildet prächtige farblose Blättchen. Bei Ersetzung des Chlorzinks durch Chloraluminium verläuft der Proceß noch glatter.

C. Gräbe (5) erhielt beim Leiten der Dämpfe durch eine schwach rothglühende Röhre aus *o-Tolylanilin*, nicht aber aus *Benzyliden-* und *p-Tolylanilin*, in sehr reichlicher Menge *Acridin*, eine Thatsache, die für die von Riedel (6) aufgestellte Acridinformel spricht und beweist, daß in dem einen Benzolreste im Acridin der Stickstoff zur Gruppe CH in Orthostellung sich befindet. Aus p-Tolylanilin scheint unter gleichen Umständen hauptsächlich ein *Methylcarbazol* zu entstehen. *o-Tolylamin* ergiebt ein *Methylacridin*, $CH\equiv[-C_6H_4\overset{|}{N}-C_6H_3(CH_3)-]$, neben

(1) Vgl. Rudnew, a. a. O. — (2) JB. f. 1875, 322 (Körner). — (3) Ber. 1884, 101. — (4) JB. f. 1883, 678 f. (Bernthsen und Bender). — (5) Ber. 1884, 1370. — (6) JB. f. 1883, 678; vgl. auch Bernthsen und Bender, daselbst.

Acridin, *p-Ditolylamin* dagegen nicht. Das Methylacridin gleicht dem Acridin, schmilzt aber bei niedrigerer Temperatur.

Nach L. Medicus (1) fällt salpetrigs. Alkali aus Acridinsalzlösungen *salpetrigs. Acridin* als hellgelben, flockigen Niederschlag, welcher beim Umkrystallisiren aus heifsem Wasser gelbe, lange, seideglänzende, bei 150 bis 151° schmelzende Nadeln liefert. Das Salz löst sich schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser, es verflüchtigt sich etwas mit Wasserdämpfen und löst sich leicht in Alkohol, schwer in Aether. Die Formel des bei 70 bis 80° getrockneten Salzes ist $2(C_{13}H_9N) . NO_2H . H_2O$, die Formel des lufttrockenen Salzes wahrscheinlich $2(C_{13}H_9N) . NO_2H . 3H_2O$ und die des im Exsiccator getrockneten $2(C_{13}H_9N) . NO_2H . H_2O$.

R. Anschütz (2) fand das *pikrins. Acridin* sehr charakteristisch für diese Base. Die Zusammensetzung des Salzes entspricht der Formel $C_{13}H_9N . C_6H_2(NO_2)_3OH$. Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in sternförmig gruppirten, sehr zarten Prismen von hellgelber Farbe und schwach grünlichem Schimmer. Der (hochliegende) Schmelzpunkt ist wegen der eintretenden Schwärzung der Substanz nicht scharf zu bestimmen, doch treten bei etwa 208° schwarze Tröpfchen auf. Das in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Salz wird durch kochendes Wasser partiell zersetzt. Bei 17,5° C. lösen 100 ccm Alkohol 0,035 bis 0,040 und 100 ccm Benzol 0,010 g des Pikrats. — Beim Zusammengiefsen der Benzollösung gleicher Mol. *Chrysanilin* und Pikrinsäure resultirt ein in Benzol schwerlösliches *Pikrat* als ziegelrothes Pulver. — Auf vorstehendes Verhalten des pikrins. Acridins gründet Derselbe ein Verfahren zur Analyse von *Pikraten*. Um pikrins. Salze zu analysiren wendet man das salzs., zur Analyse der Pikrinsäureverbindungen der *Kohlenwasserstoffe* dagegen das freie Acridin an.

Derselbe (3) erhielt aus *Mononitroacridin* vom Schmelzpunkt 215° durch Reduction mit Zinn und Salzsäure ein in kochendem Wasser lösliches und daraus beim Erkalten in feinen

(1) Ber. 1884, 196. — (2) Ber. 1884, 438. — (3) Ber. 1884, 437.

prismatischen Nadeln krystallisirendes *Amidoacridin* vom Schmelzpunkt 209°. Der Körper löst sich mit grüner Fluorescenz in Alkohol und Aether. Sein *Chlorhydrat* löst sich sehr leicht in Wasser; das *salpeters. Salz* bildet sternförmig gruppirte Nadeln, das *Pikrat* eine scharlachrothe Verbindung, die sich leicht in kaltem Alkohol löst und aus der alkoholischen heifsen concentrirten Lösung in der Kälte in Form granatrother, durchscheinender, mikroskopischer Prismen sich ausscheidet.

A. Bernthsen (1) hat die wesentlich in Gemeinschaft mit Bender ausgeführten Untersuchungen über die *Acridine* (2) in einer gröfseren Abhandlung vereinigt. Nachzutragen sind hauptsächlich Darstellung und Eigenschaften einiger Verbindungen, die von Bernthsen und Traube (3) bereitet wurden. Diese erhielten nicht völlig reines *Trinitrophenylacridin*, $C_{19}H_{10}(NO_2)_3N$, durch Auflösen von Phenylacridin in conc. Schwefelsäure und Eintragen der warmen, dunkelgrün fluorescirenden Lösung in ein gleiches Vol. Salpetersäure von 1,48 spec. Gewicht. Man reinigt wie üblich und krystallisirt später aus heifsem Toluol um, woraus es nach Versetzen der Lösung mit dem gleichen Vol. Alkohol in gelben mikroskopischen Nadeln krystallisirt. Verwendet man auf 1 Mol. Phenylacridin 2 Mol. Salpetersäure (2,5 g Phenylacridin, gelöst in 7,5 ccm Schwefelsäure, sodann mit einem Gemisch aus 1,45 ccm Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht mit 5 ccm Schwefelsäure), so erhält man wesentlich *Dinitrophenylacridin*, $C_{19}H_{11}(NO_2)_2N$, welches von etwas Trinitroderivat durch ein Gemisch von mit conc. Salzsäure versetztem Alkohol getrennt werden kann, in welchem sich dieses kaum löst. Das auf die Art erhaltene, noch mit Alkohol und Ammoniak heifs auszuziehende Dinitrophenylacridin ist ein gelber Körper. — Die durch Reduction dieser Nitroverbindungen erhaltenen Amidoderivate wurden nicht genauer charakterisirt. — Erhitzt man Phenylacridin (10 g) mit einem Gemisch (30 g) von conc. und Pyro-Schwefelsäure 12 Stunden im

(1) Ann. Chem. 224, 1 bis 56. — (2) JB. f. 1882, 551 f.; f. 1883, 678 ff., 683. — (3) Siehe auch die folgende Abhandlung.

Oelbade auf 140 bis 160°, so erhält man *Phenylacridindisulfosäure*. Diese selbst wurde nicht rein gewonnen; zur Darstellung ihres Natronsalzes gießt man die erhaltene Schmelze in etwa 9 Thle. Wasser, bringt 30procentige Natronlauge bis zur schwachen Alkalinität hinzu und läßt die warm gewordene Lösung auskrystallisiren, wodurch man weiße Nadeln des Natronsalzes erhält. Dasselbe ist in Wasser wie in verdünntem Alkohol leicht löslich, mit blauer Fluorescenz. Die freie Sulfosäure scheint grün zu fluoresciren. — Von dem *Methylacridin* wurde auch das *Jodmethylat* $C_{14}H_{11}N . CH_3J$ dargestellt durch Erhitzen des ersteren mit einem mäßsigen Ueberschuß an Jodmethyl auf 100° während 5 bis 6 Stunden. Nach der Einwirkung wäscht man den Röhreninhalt mit kaltem Alkohol aus und krystallisirt sodann aus heißem Wasser einmal um, wonach der Körper in seideglänzenden rothen Nadeln erscheint, die auch (schwieriger) in heißem Alkohol löslich sind und bei 185° unter Bräunung schmelzen. Versetzt man die Lösung dieses Jodmethylats mit überschüssiger Natronlauge und läßt einige Zeit stehen, so scheiden sich kleine weiße Krystalle, wahrscheinlich von *Dimethylacridiniumhydroxyd* ab, die bei 187° schmelzen, sich aber schon bei 100° bräunen und dessen *salzs. Salz* in Wasser leicht lösliche glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 130 bis 135° (unter Rothfärbung) zeigt. — Oxydirt man das *Methylacridin* (6 g) mit Salpetersäure (100 ccm) von 1,33 spec. Gewicht durch Kochen während 6 Stunden am Rückflußkühler, so entsteht *Trinitroacridincarbonsäure*, $C_{13}H_5(NO_2)_3N-COOH$, welche sich aus der Reactionsmasse in dunkelgelben glänzenden Prismen abscheidet, die zur Reinigung (da sie in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich sind) lediglich mit Alkohol, welcher sie fast nicht löst, ausgekocht werden können. Bei 190° etwa werden dieselben zersetzt.

A. Bernthsen und J. Traube (1) stellten *Butylacridin* und *Acridylbenzoësäure* dar, ersteres durch 20stündiges Erhitzen von Valeriansäure und Diphenylamin (je 30 g) mit Chlorzink

(1) Ber. 1884, 1508.

(50 g) auf zuletzt 200 bis 220°. Das *salzs. Butylacridin*, $C_{17}H_{17}N.HCl$, erscheint aus Wasser in prismatischen braungelben Krystallen, aus Alkohol in rhomboëderähnlichen Formen und schmilzt bei 191°. Es löst sich in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether fast nicht. Die stark verdünnten Lösungen in ersteren beiden Flüssigkeiten fluoresciren schön blaugrün. Das *Nitrat*, $C_{17}H_{17}N.HNO_3$, krystallisirt in schönen, hellgelben, seideglänzenden Nadeln, oder glasglänzenden, orangegelben Säulen vom Schmelzpunkt 139°. Kaltes Wasser löst sehr wenig, heifses leicht, allerdings unter partieller Dissociation, Alkohol leicht mit schön grüner Fluorescenz, Aether nicht. Das *saure Chromat*, $C_{17}H_{17}N.H_2CrO_4$, stellt orangerothe, sehr schwer in Wasser, leichter, aber unter partieller Zersetzung, in heifsem Alkohol lösliche Nädelchen vor, die sich an der Luft allmählich zersetzen. Das aus den Salzen durch Ammoniak abgeschiedene feste freie Butylacridin krystallisirte nicht und destillirte als gelbes zähes Oel, das sehr langsam theilweise krystallinisch erstarrte. Bei der Reduction des salzs. Butylacridins mit Zink und Salzsäure fällt das entstehende *Hydrobutylacridin*, $C_{13}H_{10}N(C_4H_9)$, welches in Säuren unlöslich ist, nieder. Aus Alkohol krystallisirt es in glänzenden, weifsen, bei 90 bis 92° schmelzenden, wenig in kaltem Alkohol, leicht in Aether löslichen Blättchen. — *Acridylbenzoësäure*, $C_{13}H_8NC_6H_4CO_2H$ = $\overline{N{=}(-C_6H_4-,\ -C_6H_4-){=}C}-C_6H_4-COOH$, entsteht durch Erhitzen von 30 g Phtalsäureanhydrid mit 45 g Diphenylamin und 75 g Chlorzink auf 200 bis 230°. Zur Reindarstellung der Säure extrahirt man die dunkelgrüne Schmelze mit heifsem Alkohol, fällt mit Wasser, zieht mit Natronlauge aus und versetzt die verdünnte, siedende Lösung mit überschüssiger Salzsäure. Das so abgeschiedene *salzs. Salz*, $C_{20}H_{13}NO_2.HCl$, der Acridylbenzoësäure ist in heifsem Wasser schwer, leichter in heifser Salzsäure löslich und krystallisirt aus letzterer in kleinen gelben Nadeln oder Tafeln. Die Lösungen in Wasser oder Salzsäure zeigen bei grofser Verdünnung schöne grüne Fluorescenz. Heifser Alkohol, welcher ziemlich schwer löst, liefert prismati-

sche Formen, Aether löst wenig, Chloroform wie Benzol sehr schwer. Schmelzen erfolgt bei 163° unter Zersetzung. Die stark verdünnte Lösung des salzs. Salzes in schwacher Natronlauge fluorescirt prachtvoll himmelblau, ähnlich der Fluorescenz der Chininsalze. Das entstandene, sehr leicht lösliche *acridylbenzoës. Natrium*, $C_{20}H_{12}NO_2Na$, kann aus seiner heifsen wässerigen Lösung durch Zusatz starker Natronlauge bis zur beginnenden Trübung und Erkaltenlassen in perlmutterglänzenden, farblosen Blättchen oder Nadeln gewonnen werden, die sehr leicht löslich sind. Das Salz enthält mindestens $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser. Die freie Acridylbenzoësäure *(Phenylacridincarbonsäure)* wird aus der wässerigen Lösung ihres Natriumsalzes durch Salzsäure oder Essigsäure oder besser Kaliumdichromat als gelbes krystallinisches Pulver gefällt. In kochendem Wasser löst sich die Säure fast nicht, in siedendem Alkohol leichter, in Essigsäure und Mineralsäuren, Alkalien und Baryumhydrat leicht. Die aus Alkohol erhaltenen Nadeln bleiben bei 300° noch unverändert, gehen aber bei höherer Temperatur unter Kohlensäureabspaltung in Phenylacridin über. Aether, Chloroform und Benzol lösen sehr wenig. Das *Silbersalz* ist ein gelbweifser, das *Kupfersalz* ein blattgrüner, flockiger Niederschlag; beide werden von Ammoniak und Salpetersäure leicht gelöst. Zinkstaub reducirt die Acridylbenzoësäure in alkalischer Lösung zu *Hydroacridylbenzoësäure*, $C_{20}H_{15}NO_2$, die durch Salzsäure als weifser flockiger Niederschlag gefällt wird. Aus siedendem Alkohol, worin sie sich leicht löst, scheidet sie sich in der Kälte in farblosen Blättchen aus, die unter Bräunung leicht wieder in Acridylbenzoësäure übergehen. Die Hydrosäure zeigt keine basischen Eigenschaften mehr, sondern nur saure.

Zu Folge A. Claus und Brandt (1) wird dem *Benzoyl-β-naphtylphenylamin* (2) und dem *Benzoyldi-β-naphtylamin* (2) durch Phosphorpentoxyd oder Chlorzink Wasser entzogen, unter Entstehen *naphtylirter Acridine*. Dieselben Producte entstehen

(1) Ber. 1884, 1594. — (2) Vgl. Claus und Richter, diesen JB. weiter unten (Ber. 1884, 1590).

durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd (3 bis 4 Thle.) oder Chlorzink auf ein Gemisch von Phenyl-$\beta$-naphtylamin resp. $\beta$-Dinaphtylamin (je 2 Thle.) mit Benzoësäure (2 Thle.). — *Phenyl-β-naphtylacridin*, $C_6H_5C\equiv[-C_{10}H_6-\overset{|}{N}-C_{10}H_6-]$, wird durch Extraction der erhaltenen Schmelze mit Kalilauge und Sublimiren des mit Wasser gewaschenen und getrockneten Rückstandes in hellgelben, bei 294° (uncorr.) schmelzenden Nadeln gewonnen. Die Verbindung besitzt nur sehr schwach basische Eigenschaften, Salzsäure löst sie zwar, aber ein *Chlorhydrat* läfst sich aus dieser Lösung nicht gewinnen. Leitet man jedoch Salzsäuregas in die heifse Eisessiglösung der Base, so erscheinen beim Erkalten lange goldrothe glänzende Nadeln des Salzes, das mit Wasser und Alkohol sofort sich dissociirt. Platinchlorid fällt aus der mit Salzsäure behandelten Eisessiglösung das *Chloroplatinat* $(C_{27}H_{17}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$ in gelben glänzenden Nadeln. Chromsäure schlägt aus der Eisessiglösung der Base das *chroms. Salz* in kleinen, glänzenden, rothbraunen Nadeln nieder. — *Phenylbenz-β-naphtacridin*, $C_6H_5C\equiv[-C_6H_4-\overset{|}{N}-C_{10}H_6-]$, sublimirt in Nadeln vom Schmelzpunkt 198° (uncorr.). Mit überschüssiger wässeriger Salzsäure ergiebt es direct das *Chlorhydrat* in schönen gelben Nadeln, die aus Wasser und Alkohol in Gegenwart von etwas Salzsäure umkrystallisirt werden können und bei 235° schmelzen. Das *Chloroplatinat*, $(C_{23}H_{15}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, stellt glänzende gelbe Nadeln vor. — Beide Basen geben beim Erhitzen mit Jodmethyl in schönen rothen Nadeln krystallisirende Producte, deren Analysen zu den Formeln $C_{27}H_{17}N \cdot CH_3J$ und $C_{23}H_{15}N \cdot CH_3J$ stimmende Zahlen ergaben. Ueber die Natur dieser Körper sollen weitere Versuche angestellt werden, da jene nach den mit Phenylacridin und Benzylchlorid gemachten Erfahrungen nicht ohne Weiteres als die reinen Additionsproducte angesprochen werden können. Claus und Nicolaysen fanden nämlich, dafs *Phenylacridin* mit Benzylchlorid, selbst unter den verschiedensten Bedingungen (bei weniger als 200° und bis zu 220°) kein Additionsproduct liefert. — Claus machte ferner Einwendungen dagegen, dafs Bernthsen und Ben-

der (1) die aus dem Einwirkungsproducte von Jodmethyl auf *Phenylacridin* mit Hülfe von Silberoxyd erhaltene Base (von Diesen *Methylphenylacridiniumhydroxyd* genannt) als eine quaternäre Ammoniumbase auffassen. Außer den von Bernthsen und Bender (l. c.) als nicht mehr maßgebend angesehenen, seither anerkannten allgemeinen Charakteren der Ammoniumbasen wäre nach Claus' Ansicht bei Auffassung obiger Base als quaternäre Ammoniumbase auch die Fähigkeit solcher Basen, mit Kohlensäure direct Salze zu bilden, fallen zu lassen. Denn nach Ihm und Nicolaysen ergiebt jenes angebliche Methylphenylacridiniumhydroxyd nur in feuchtem Zustande ein *kohlens. Salz*, das beim Trocknen über Schwefelsäure die Kohlensäure abgiebt.

A. Bernthsen (2) hält gegenüber vorstehender Kritik von Claus Seine (3) Auffassung der aus dem Reactionsproducte von Jodmethyl und *Phenylacridin* mit Silberoxyd erhaltenen Base *(Methylphenylacridiniumhydroxyd)* als eine quaternäre völlig aufrecht. Dieselbe geht mit Jodwasserstoff wieder glatt in das Jodmethylat $C_{19}H_{13}N . CH_3J$ *(Methylphenylacridiniumjodid)* über.

Auch (4) Ch. Ris (5) hat das *Phenyl-β-naphtacridin* dargestellt und untersucht. Er erhielt dasselbe durch 8stündiges Erhitzen von *β-Dinaphtylamin* mit 3 Thln. Benzoylchlorid, Auskochen mit Natriumcarbonatlösung und Umkrystallisiren aus Benzol, sowie auch nach den von Claus und Brandt (4) angewandten Methoden und bestätigte im Allgemeinen die von Diesen angegebenen Eigenschaften bis auf den Schmelzpunkt, den Er zu 297° fand. Der Körper löst sich leicht in warmem Benzol und Eisessig, sehr schwer in kaltem Benzol, kochendem Alkohol und Aether. 100 Thle. absoluter Alkohol lösen bei 18° 0,04, 100 Thle. Benzol 0,29 Thle. der Base. Das *übersaure*

(1) JB. f. 1883, 681; dieser JB. S. 678. — (2) Ber. 1884, 1947. — (3) JB. f. 1883, 681; dieser JB. S. 678. — (4) Vgl. diesen JB. S. 681 f. — (5) Ber. 1884, 2029.

*Sulfat*, $C_{27}H_{17}N \cdot (H_2SO_4)_2$, scheidet sich aus der warmen Eisessiglösung der Base auf Zusatz concentrirter Schwefelsäure beim Erkalten in langen, zu Büscheln vereinigten gelben Nadeln aus. Auch durch Kochen von *Benzoyldi-β-naphtylamin* (1) mit Benzoylchlorid läfst sich das Phenyl-β-naphtacridin gewinnen. Aufser dem schwefels. wurde auch das salzs. Salz und dessen Platindoppelsalz dargestellt und beschrieben.

A. Lidoff's (Lidow's) (2) Angaben über die Löslichkeit des *Anilins* in wässerigen Lösungen seines *Chlorhydrates* sind auch in ein anderes Journal (3) übergegangen.

C. L. Jackson und A. E. Menke (4) liefsen Phosphortrichlorid auf *Anilin* einwirken, ohne indessen zu Tait's (5) Verbindung $(C_6H_5NH)_3P_3 \cdot HCl$ gelangen zu können. Sie betrachten den von Diesem erhaltenen Körper als ein Gemisch. Die Isolirung der gebildeten gechlorten Producte ist unausführbar. Das Product der Reaction von 3 Mol. Anilin und 1 Mol. Phosphortrichlorid ist ein variables Gemisch von salzs. Anilin und einer phosphorhaltigen Substanz, das sich in Wasser und Alkohol löst. In der Hitze liefert dasselbe eine in Alkohol lösliche wachsartige Masse. Aus der Lösung fällt Wasser einen weifsen Niederschlag von der Formel $(C_6H_5NH)_2PHO$, wonach Dieselben in dem in der Hitze erhaltenen Producte die Verbindung $(C_6H_5NH)_2PCl$ und in dem in der Kälte entstandenen diejenige der Formel $C_6H_5NHPCl_2$ annehmen. Die Verbindung $(C_6H_5NH)_2PHO$ — *Phosphorigsäuredianilid* — wurde durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt, sodann bei 50° getrocknet und analysirt. Sie bildet eine weifse amorphe, bei 87° schmelzende, leicht in Alkohol und Aether lösliche Masse. Säuren und Alkalien lassen sie in der Kälte unverändert, rauchende Salzsäure führt sie bei zwölfstündigem Kochen völlig in salzs. Anilin und Phosphorsäure über. Beim gelinden Erhitzen des Dianilids mit rauchender Salpetersäure

(1) Claus und Richter, dieser JB. weiter unten (Ber. 1884, 1590). — (2) JB. f. 1883, 695. — (3) Ann. Phys. Beibl. 8, 179. — (4) Am. Chem. J. 6, 89; Chem. News 50, 220. — (5) JB. f. 1865, 411.

entsteht neben einem rothen, in Wasser unlöslichen phosphorhaltigen Harze Pikrinsäure oder auch *m-Dinitrophenol*. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem essigs. Natrium auf dem Wasserbade und Ausziehen der Masse mit Aether wurde Acetanilid erhalten. — Läfst man auf das in der Kälte oder Hitze erhaltene Product der Reaction von 3 Mol. Anilin und 1 Mol. Phosphortrichlorid überschüssiges Anilin in der Siedehitze einwirken, so entstehen mehrere Substanzen, unter denen sich auch das Phosphorigsäuredianilid, salzs. und phosphorigs. Anilin, eine krystallinische, bei 208° schmelzende, sowie einmal auch eine bei 150° schmelzende Substanz befanden. Die bei 208° schmelzende Verbindung war durch Waschen der Reactionsmasse mit Wasser, Auskochen des Rückstandes mit Alkohol und Umkrystallisiren von dessen Extract aus Alkohol rein erhalten worden. Sie enthielt 65,29 Proc. Kohlenstoff, 5,79 Proc. Wasserstoff, 13,36 Proc. Phosphor und 13,38 Proc. Stickstoff, Werthe, die etwa in der Mitte zwischen den aus den Formeln $(C_6H_5NH)_8P_4OH_2$ und $(C_6H_5NH)_7P_3O_2H_2$ abzuleitenden stehen. Beim Erhitzen des Körpers mit Salzsäure auf 140° entstanden phosphorige Säure, Phosphorsäure, salzs. Anilin, Kohle und es trat Phenolgeruch auf. Die Verbindung bildet kleine weifse, anscheinend monokline Prismen oder lange Nadeln, die sich nicht in Wasser und Aether, leicht in heifsem, weniger in kaltem Alkohol lösen. Kalilauge und Schwefelsäure zersetzen den Körper in der Hitze allmählich. Die bei 150° schmelzende Substanz enthielt 55,62 Proc. Kohlenstoff, 6,37 Proc. Wasserstoff, 12,83 Proc. Chlor und 9,70 Proc. Phosphor. Sie bildet dicke weifse Nadeln und gleicht der vorigen in ihren Löslichkeitsverhältnissen.

Ad. Claus und H. Howitz (1) berichteten über *alkylirte Derivate des Anilins*. Sie wiesen nach, dafs in einem quaternären, vier Alkylreste (Methyl oder Aethyl) enthaltenden Ammoniumjodide diese immer dieselben Functionen haben, einerlei in welcher Reihenfolge oder unter welchen Umständen sie ein-

(1) Ber. 1884, 1324.

geführt sein mögen. Das Vereinigungsproduct aus Jodäthyl und Dimethylanilin ist beispielsweise identisch mit dem Additionsproducte von Methyläthylanilin und Jodmethyl; das letztere zerfällt wie jenes (1) beim Erhitzen mit concentrirter Kalilauge in Jodkalium, Dimethylanilin und Alkohol. Das *Methyläthylanilin*, $C_6H_5N(CH_3, C_2H_5)$, liefs sich sowohl aus Aethylanilin durch Methylirung, als auch aus Methylanilin durch Aethylirung, und endlich aus Diäthylanilinmethyljodid darstellen. Das farblose, bei 201° (uncorr.) siedende Oel verbindet sich sehr leicht schon in der Kälte mit Jodmethyl (1 Mol.) zu dem krystallisirten, bei 126° schmelzenden *Methyläthylanilinmethyljodid*, $C_6H_5N(CH_3, C_2H_5) . CH_3J$, welches mit dem von Claus und Rautenberg (1) dargestellten *Dimethylanilinäthyljodid*, $C_6H_5N(CH_3)_2 . C_2H_5J$, wie bereits oben erwähnt, identisch befunden wurde. — Das durch Erwärmen von Diäthylanilin und Jodmethyl (je 1 Mol.) auf dem Wasserbade entstehende *Diäthylanilinmethyljodid*, $C_6H_5N(C_2H_5)_2 . CH_3J$, vom Schmelzpunkt 102° ist identisch dem Additionsproducte von Methyläthylanilin und Jodäthyl. Beide Verbindungen liefern bei der Destillation mit concentrirter Kalilauge Jodäthyl und das oben genannte Methyläthylanilin. — Nach Vorstehendem wird bei der Zersetzung quaternärer Ammoniumjodide durch Kalilauge, wenigstens so lange es sich um Methyl- und Aethylgruppen handelt, der kohlenstoffreichere Rest abgespalten. — Das aus Diäthylanilin durch Bromirung entstehende *Diäthylbromphenylamin*, $C_6H_4BrN(C_2H_5)_2$, stellt farblose, bei 33° schmelzende und bei 270° siedende Nadeln oder Prismen vor. Das in entsprechender Weise erhaltene *Methyläthylbromphenylamin*, $C_6H_4BrN(CH_3, C_2H_5)$, ist ein farbloses, unter 0° erstarrendes und bei 265° siedendes Oel. — *Dimethylpropylphenylamin*, $C_6H_4(C_3H_7)N(CH_3)_2$, wurde durch Reaction von Dimethyl-p-bromphenylamin mit Propylbromid und Natrium in einer Lösung in absolutem Aether bereitet. Es ist ein farbloses, bei 230° (uncorr.) siedendes Oel, welches sich mit Jodmethyl schon in der Kälte sehr leicht zu dem in Blät-

(1) JB. f. 1881, 457.

tern krystallisirenden, bei 168° schmelzenden *Dimethylpropylphenylaminmethyljodid*, $C_6H_4(C_3H_7)N(CH_3)_2 . CH_3J$, vereinigt. Bei der Destillation des letzteren mit concentrirter Kalilauge entstehen wieder Jodmethyl und Dimethylpropylphenylamin.

O. Rebuffat (1) erhielt durch Reaction von *Anilinchlorhydrat* mit einer Mischung von Benzalchlorid, Phenylchloroform und Chloraluminium eine bei gewöhnlicher Temperatur feste *Base*, dessen *Chloroplatinat* bei verschiedener Darstellungsweise zwischen 18 und 23 Proc. Platin enthält. Die Substanz ist sehr veränderlich. Neben jener Base entstand bei der Reaction ein indifferenter Körper, der sich mit Pikrinsäure verbindet.

V. Oliveri (2) hat die Einwirkung der mit Hülfe von arseniger Säure dargestellten salpetrigen Säure auf *p-Monobromanilin* studirt. Letzteres kam in Form seines Nitrates zur Anwendung und zwar wurde dieses mit angesäuertem Wasser zu einem Brei angerührt und dann bei niedrigerer Temperatur als 0° mit der salpetrigen Säure bis zur völligen Lösung behandelt. Durch Kochen des so gewonnenen Diazoproductes mit Wasser entstand *p-Monobrom-o-mononitrophenol* (3). Als dagegen statt der zu den vorstehenden Versuchen angewandten Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,39 solche von der Dichte 1,32 zur Anwendung gelangte und die salpetrige Säure in mäfsigem Strome sich entwickelte, ergab der Diazokörper nicht jene Nitroverbindung, sondern *p-Monobromphenol*. Oliveri sucht eine Erklärung dieses Unterschiedes in dem Umstande, dafs bei Anwendung der stärkeren Säure Stickstofftetroxyd in grofser Menge überging, indem Er annimmt, dafs die bei dessen Zerlegung durch Wasser neben salpetriger Säure auftretende Salpetersäure das zunächst entstehende Azoderivat nitrire. In diesem Befunde erblickt Derselbe eine Bestätigung der Angaben Lunge's (4) über die beste Vorschrift zur Darstellung reiner *salpetriger Säure* aus Salpetersäure und arseniger Säure.

(1) Gazz. chim. ital. **14**, 359. — (2) Gazz. chim. ital. **14**, 459. — (3) JB. f. 1873, 409. — (4) JB. f. 1878, 220.

Aus einem, offenbar mangelhaft bewirkten Auszug (*F.*) einer Abhandlung von G. Körner (1), welcher Basen aus *o-Nitroanilin* beschrieb, die mit Hülfe der Baryumsulfitverbindung des Glyoxals bereitet waren, sind nur die Eigenschaften folgender neu dargestellten Verbindungen zu erwähnen: *Chinoxalin*, Schmelzpunkt 28°, Siedepunkt 229,5° unter 760,25 mm, dessen *salzs.* Salz bei 180°, dessen *oxals.* Salz bei 169° schmilzt; *Toluchinoxalin*, Siedepunkt 248° unter 747,75 mm; *p-Monochlorchinoxalin*, Schmelzpunkt 74°; *p-Monobromchinoxalin* (wurde nicht näher beschrieben); *p-Mononitrochinoxalin*, Schmelzpunkt 176,5° und endlich *p-Methoxylchinoxalin.*

H. Hager (2) stellte *p-Mononitrophenylurethan (Phenylen-p-nitrourethan)*, $C_6H_4(NO_2)NHCO_2C_2H_5$, durch 3stündiges Erhitzen von *p-Mononitroanilin* (6 g) mit Chlorameisensäureäther (6 g) auf 120 bis 130° dar. Dasselbe löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und krystallisirt aus diesem in langen seideglänzenden, braunen Nadeln vom Schmelzpunkt 129°. Die eingedampfte Mutterlauge giebt einen krystallisirten, blauen, metallisch glänzenden Körper, der Seide schön blau färbt, in sehr geringer Menge. *p-Amidophenylurethan (Phenylen-p-amidourethan)*, $C_6H_4(NH_2)NHCO_2C_2H_5$, aus der vorigen Verbindung durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhalten, krystallisirt aus Benzol beim Verdunsten in durchsichtigen braunen Prismen, die ziemlich schwer von Wasser, leicht von Benzol aufgenommen werden. Aus Alkohol erscheint der Körper strahlig-krystallinisch. Der Schmelzpunkt liegt bei 71 bis 72°. Bei der Destillation zerfällt die Substanz nicht dem o-Amidophenylurethan (3) entsprechend in Alkohol und p-Phenylenharnstoff. Ebensowenig lieferte das Chlorhydrat des p-Amidophenylurethans mit salpetrigs. Natrium, wie die o-Verbindung (3), ein Product von der Formel $C_6H_4=[-N=N-N(CO_2C_2H_5)-]$. Das *Chlorhydrat*, $C_9H_{10}O_2N(NH_2 . HCl)$, bildet farblose, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Das *Quecksilberchloriddoppelsalz*, $(C_9H_{13}O_2N_2Cl)_4 . HgCl_2$, krystallisirt

(1) Ber. (Ausz.) 1884, 572. — (2) Ber. 1884, 2625. — (3) JB. f. 1879, 416.

aus stark salzsaurer Lösung in langen, hellvioletten Nadeln. Das *Zinnchloriddoppelsalz*, $(C_9H_{13}O_2N_2Cl)_2 . SnCl_4$, stellt farblose Blättchen vor. Das als hellbrauner Niederschlag ausfallende *Platindoppelsalz*, $(C_9H_{13}O_2N_2Cl)_2 . PtCl_4$, wird schon beim Kochen mit Wasser zersetzt. Das *Sulfat*, $C_9H_{10}O_2N(NH_2) . H_2SO_4$, löst sich leicht in Wasser und bildet concentrisch gruppirte, baumförmige Verästelungen. Das sehr schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser lösliche *oxals. Salz*, $C_9H_{10}O_2N(NH_2) . C_2O_4H_2$, wird in violetten Nadeln erhalten. Löst man *Phenylen-p-amidourethan* in viel kaltem Benzol und setzt nach und nach ein Gemisch von Benzol und der berechneten Menge Benzoylchlorid hinzu, so fällt *p-Benzoylamidophenylurethan (Phenylen-p-amidobenzoylurethan)*, $C_6H_4{=}[-NHCO_2(C_2H_5), -NHCOC_6H_5]$, als gallertartige Masse aus, die nicht in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol löslich ist und aus diesem in feinen, schwach violetten Nadeln vom Schmelzpunkt 230° krystallisirt. Beim Behandeln desselben mit Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,530 bei gewöhnlicher Temperatur entstand wenig einer bei 210° schmelzenden, aus Alkohol in feinen gelben Nadeln krystallisirenden *Trinitroverbindung*, $C_6H_2{\equiv}[-NHCO_2C_2H_5, -NHCOC_6H_4(NO_2), =(NO_2)_2]$. Durch Erhitzen gleicher Moleküle Benzoylchlorid und salzs. p-Amidophenylurethan auf 140 bis 150° während 3 Stunden entsteht eine in Wasser völlig, in Alkohol fast unlösliche, in Eisessig sehr schwer lösliche Verbindung. Dieselbe krystallisirt aus letzterem in feinen farblosen Nadeln, die bei 360° noch nicht schmelzen. H a g e r legt ihr die Formel $N{\equiv}[=(C_6H_4NHC_7H_5O)_2, -CO_2C_2H_5]$ bei, welche auch zu den Analysenresultaten pafst, und glaubt, dafs sie aus 2 Mol. p-Benzoylamidophenylurethan durch Abspaltung von Aethylamin und Kohlensäure entstehe. *o-p-Dinitrophenylurethan*, $C_6H_3{\equiv}[-NHCO_2C_2H_{5[1]}, -NO_{2[2]}, -NO_{2[4]}]$, entsteht beim Eintragen von p-Nitrophenylurethan in durch Wasser gekühlte Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,530, bis sich dasselbe nicht mehr leicht löst. Der Nitrokörper schmilzt bei 110 bis 111°, löst sich schwer in heifsem Wasser, leichter in Alkohol, aus welchem letzteren er in hellbraunen Nadeln krystallisirt. Behandelt man *o-Nitro-*

*phenylurethan* (1) in ganz gleicher Weise, so entsteht gleichfalls in weitaus vorwiegender Menge dieser Körper. Derselbe ist sehr reactionsfähig. Bei $^1/_4$- bis $^1/_2$stündigem Erwärmen mit 1 Thl. Kaliumhydrat in alkoholischer Lösung liefert er unter Ammoniakentbindung und Rothfärbung der Flüssigkeit ein *Tetranitrodiphenylamin (Di-o-p-dinitrophenylamin)*, $NH[C_6H_3(NO_2)_2]_2$, in sehr geringer Ausbeute; bei längerem Erhitzen findet eine tief eingreifende Zersetzung statt. Der Körper schmilzt bei 180°, löst sich ziemlich schwer in Alkohol, leichter in Eisessig und krystallisirt daraus in rothbraunen Blättchen beziehungsweise gelben Nadeln und Prismen. Alkalilaugen nehmen ihn mit dunkelrother Farbe auf, beim Erhitzen der Lösung entweicht Ammoniak. Reducirt man o-p-Dinitrophenylurethan in heißer alkoholischer oder wässeriger Lösung mit Schwefelammonium, so entsteht *p-Mononitro-o-amidophenylurethan*, $C_6H_3\equiv[-NO_{2[4]}, -NH_{2[2]}, -NHCO_2C_2H_{5[1]}]$, welches in Alkohol leicht, in Wasser sehr schwer löslich ist und in orangerothen Nadeln bis Prismen vom Schmelzpunkt 162° krystallisirt. Beim Erhitzen für sich über den Schmelzpunkt hinaus sowie beim Erhitzen mit verdünnten Säuren liefert es *p-Mononitro-o-imidophenylharnstoff*, $C_6H_3\equiv[-NO_{2[4]}, -_{[1]}NH-CO-NH_{[2]}-]$, der aus Wasser in schwach grünen, aus Alkohol in farblosen Nadeln krystallisirt. Wasser löst ihn nicht sehr schwer, Alkohol leicht, Alkalilauge leicht mit tiefrother Farbe, ohne ihn zu verändern. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb 300°. Durch Reduction des o-p-Dinitrophenylurethans mit Zinn und Salzsäure entsteht *salzs. p-Amido-o-imidophenylharnstoff*, $C_6H_3\equiv[-NH_{2[4]}.HCl, -_{[1]}NH-CO-NH_{[2]}.HCl-]$, der in reinem Wasser sehr leicht, in stark salzsäurehaltigem etwas schwerer mit tief violettrother Farbe löslich ist. Aus letzterer Flüssigkeit wird er beim Erkalten in kleinen violetten, zu Warzen gruppirten Nadeln erhalten. Alkalilauge zersetzt den freien Harnstoff. Das *Zinkdoppelsalz*, $C_7H_7N_3O.2HCl.ZnCl_2$, erscheint aus stark salzsaurer Lösung in langen, derben, graphitähnlichen, metallisch glänzenden Nadeln. Das *Platin-* und das *Queck-*

(1) JB. f. 1879, 416.

*silberdoppelsalz* sind sehr zersetzlich. Das *Pikrat*, $C_7H_7N_3O.C_6H_2(OH)(NO_2)_3$, bildet grüngelbe Nadeln.

W. G. Mixter (1) machte Mittheilungen über die Reduction des *Benzoyl-o-nitroanilids*. Versetzt man eine alkoholische Lösung des Körpers mit Zinkpulver, Ammoniak und Platinchlorid, so fällt *o-Azoxybenzanilid*, $(C_6H_4NHC_7H_5ON)_2O$, als gelbe flockige Masse aus, die in Wasser nicht, in siedendem Alkohol nur wenig löslich ist und bei 195° schmilzt. Die Abspaltung der Benzoylgruppe mifslang. — Das Filtrat vom Azoxykörper wurde zur Trockne verdampft, der Rückstand mit viel kochendem Wasser ausgezogen. Aus der Lösung schieden sich beim Erkalten kleine, leicht in Alkohol lösliche, bei 140° schmelzende Krystalle von *Benzoyl-o-phenylendiamin*, $C_6H_4NHC_7H_5ONH_2$, aus. Derselbe Körper entsteht bei der Reduction des Benzoyl-o-nitranilids mit alkoholischer Ammoniumsulfidlösung. Sein *Chloroplatinat*, $C_6H_4NHC_7H_5ONH_2.2HCl.PtCl_4$, löst sich sehr leicht in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser. — Die Mutterlauge vom Benzoyl-o-phenylendiamin ergab durch Verdampfen zur Trockne, Aufnehmen in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak *Benzenyl-o-phenylenamidin*, $C_{13}H_{10}N_2$ (2).

*Aethylendiphenylennitroamin (m-Dinitroäthylendiphenyldiamin)*, $C_6H_4(NO_2)NHC_2H_4NH(C_6H_4)NO_2$, erhielten L. Gattermann und H. Hager (3) durch Erhitzen von *m-Nitroanilin* (10 g) mit Aethylenbromid (10 g) während 8 bis 10 Stunden auf 120 bis 130°. Der Röhreninhalt liefert bei wiederholtem Auskochen mit Alkohol als Rückstand jene Base in rothen Tafeln. Der Körper löst sich auch sehr schwer in Benzol und Chloroform, dagegen ziemlich leicht in siedendem Eisessig, woraus er in rothgelben breiten Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 206° (uncorr.) krystallisirt. Mit concentrirten Säuren bildet die Verbindung Salze, welche Wasser zerlegt. Benzoylchlorid erzeugt eine in gelben Blättchen krystallisirende *Benzoylverbindung*. — Durch Reduction der Nitrobase mit Zinn und Salzsäure, Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff, Nieder-

(1) Am. Chem. J. 6, 26. — (2) Anhydrobenzdiamidobenzol, JB. f. 1881, 423. — (3) Ber. 1884, 778.

schlagen mit Natronlauge und Umkrystallisiren aus heifsem Wasser erhält man *Aethylendiphenylendiamin*, $C_6H_4(NH_2)NHC_2H_4NHC_6H_4(NH_2)$, in silberglänzenden Tafeln oder breiten Nadeln, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten und dieses bei 107° unter theilweiser Zersetzung und Schmelzen verlieren. Die Base löst sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln in der Wärme leicht. Sie nimmt bei längerem Liegen an der Luft zuerst eine bräunliche Farbe, zuletzt ein bronzefarbiges Aussehen an. Die *Salze* werden durch die geringsten Spuren von salpetriger Säure intensiv braun gefärbt. Das *salzs. Salz*, $C_6H_4(NH_2)NHC_2H_4NHC_6H_4(NH_2) . 4HCl$, bildet farblose bis schwach rosa gefärbte, in Wasser leicht lösliche Blättchen. Das *pikrins. Salz* krystallisirt aus Wasser in langen rehbraunen Nadeln, welche sich schwer in heifsem Wasser, etwas leichter in Alkohol lösen. Das *Zinnchlorürdoppelsalz* stellt derbe, farblose, spiefsige, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Krystalle vor. — Aethylenbromid erzeugt mit *m-Nitro-p-toluidin* unter gleichen Umständen ein *Aethylenditoluylennitroamin*, $C_6H_3(CH_3, NO_2)-NHC_2H_4NH-(NO_2, CH_3)C_6H_3$, ein schwer in Alkohol löslicher, aus Chloroform in schönen rothen Blättchen vom Schmelzpunkt 195° (uncorr.) krystallisirender Körper. Das daraus mit Zinn und Salzsäure resultirende *Aethylenditoluylendiamin*, $C_6H_3(CH_3, NH_2)-NHC_2H_4NH-(NH_2, CH_3)C_6H_3$, löst sich schwer in Wasser und erscheint aus Alkohol in farblosen, hell violett werdenden langen Nadeln vom Schmelzpunkt 158 bis 159° (uncorr.)

F. Wiesinger (1) liefs auf *o-Phenylendiamin* Eisenchlorid einwirken. Fügt man zu dem salzs. Salz des Amins in erwärmter, ziemlich gesättigter Lösung das Eisenchlorid hinzu, so scheiden sich schöne lange rubinrothe Nadeln des salzs. Salzes einer *Base* : $C_{24}H_{18}N_6O$ aus, welche bereits von Griefs (2) beobachtet, deren Formel von Ihm aber fälschlich zu $C_{12}H_{10}O_4$ angegeben wurde. Zu ihrer Reindarstellung kann man, da sie sich bei der Lösung in Alkohol oder Wasser zum Theil zersetzt, nur derart verfahren, dafs man die nicht völlig gesättigte Lö-

(1) Ann. Chem. 224, 353. — (2) JB. f. 1871, 710.

sung des salz. Salzes mit Sodalösung fällt, und den entstandenen ockergelben Niederschlag mit kaltem Wasser wäscht. Das oben erwähnte *salzs. Salz* $C_{24}H_{18}N_6O . 2HCl . 5H_2O$, das auch manchmal in Blättchen erscheint, ist sehr zersetzlich, doch kann man es aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiren. Das vom Krystallwasser befreite Salz ist schwarz mit grünem Schiller. Das *schwefels. Salz* $C_{24}H_{18}N_6O . H_2SO_4 . 3H_2O$, krystallisirt aus Wasser in stark glänzenden Nadeln von der Farbe der Chromsäure.

P. Gucci (1) beobachtete bei 8stündigem Erhitzen von *m-Phenylendiamin* (30 g) mit absolutem Alkohol (90 g) und Schwefelkohlenstoff (30 g) auf dem Wasserbade reichliche Schwefelwasserstoffentwicklung und Rothfärbung der Flüssigkeit; später schieden sich dünne carminrothe prismatische Krystalle aus und die Gasentwicklung hörte auf. Sobald die Krystalle sich mit einem gelben amorphen Pulver zu bedecken anfingen, wurde die Reaction unterbrochen. Die rothen Krystalle lösen sich nicht in Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol, sehr leicht mit orangegelber Farbe in Ammoniaklösung. Bei vorsichtigem Erwärmen dieser Lösung auf 50 bis 60° scheidet sich der Körper wieder in Krystallen aus, sonst zerfällt er in Schwefelwasserstoff und ein gelbes amorphes, in warmer Ammoniakflüssigkeit wenig lösliches Pulver. Dieselbe Zersetzung erfolgt beim Liegen des feuchten Körpers an der Luft. Die Zusammensetzung der Krystalle entspricht der Formel $C_6H_4$=[-NH-SC(CS$_2$)-NH-] eines *Sulfocarbonylphenylendiaminsulfocarbonats (Phenylensulfocarbamidsulfocarbonats).* Die rothe Mutterlauge von den Krystallen gab bei weiterem Erhitzen wieder Schwefelwasserstoff aus und setzte eine gelbe amorphe Substanz ab, die in Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und kaltem Ammoniak unlöslich war. Die Analyse führte zur Formel $C_{30}H_{20}N_6S_2$ für dieselbe. Die jetzt bleibende Mutterlauge ergab beim Eingießen in Wasser einen amorphen, orangegelben, an der Luft beständigen Niederschlag, der nach dem

(1) Ber. 1884, 2656.

Waschen mit warmem Wasser und Trocknen die Zusammensetzung $C_{12}H_{13}N_3S_2$ zeigte. Alkohol löste ihn sehr leicht.

E. G. Smith (1) untersuchte die Einwirkung des Broms auf *Anhydropropionyl-o-phenylendiamin* (2), welches letztere Er auch näher charakterisirte. Zunächst wurde *o-Nitropropionanilid*, $C_6H_4(NO_2)NHCOCH_2CH_3$, durch gelindes Erwärmen von o-Nitroanilin (Schmelzp. 71°) mit etwas mehr als der berechneten Menge Propionylchlorid, Extrahiren des Productes mit Alkohol und Umkrystallisiren dargestellt. Dasselbe schmilzt bei 63° und krystallisirt in grofsen citronengelben Krystallen, die sich in siedendem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol lösen. Bei der Reduction mit Zinn und Eisessig liefert der Körper jene Anhydrobase. Die aus ihrem umkrystallisirten Chlorhydrate durch Natronlauge abgeschiedene Base löst sich leicht in Benzol, Aether, Alkohol und siedendem Wasser und schmilzt bei 168°. Die *Salze* krystallisiren wasserfrei, das *Chlorhydrat*, $C_6H_4=[-N=C_3H_5-NH-].HCl$, in langen farblosen, das *Chloroplatinat* in glänzenden orangerothen Krystallen, das *Quecksilberchlorid-doppelsalz*, $C_9H_{10}N_2.HCl.HgCl_2$, in langen farblosen Nadeln. Auch das *Pyrochromat (Dichromat)*, $C_9H_{10}N_2.H_2Cr_2O_7$, wurde dargestellt. — Bei Zusatz von Bromwasser bis zur bleibenden Gelbfärbung zu der kalten Lösung von 20 g der Anhydrobase in 2 Litern Wasser fällt ein schwerer, wenig löslicher, flockiger Niederschlag aus, der beim Krystallisiren aus Alkohol zuerst dicke gelbe Krystalle, bei längerem Stehen lange farblose Nadeln liefert. Sobald sich diese zeigen filtrirt man, wäscht die Krystalle mit verdünntem Alkohol und zuletzt mit etwas verdünnter Salzsäure und kaltem Wasser. Aus der mit überschüssiger Salzsäure verdampften Mutterlauge krystallisirte das Chlorhydrat des Anhydropropionyldibrom-o-phenylendiamins aus. Jene in Alkohol unlöslichen Krystalle lösen sich beim Kochen mit Barytwasser theilweise. Der aus Alkohol krystallisirte Rückstand erwies sich als *Anhydropropionyltribrom-o-phenylendiamin*.

(1) Am. Chem. J. 6, 172. — (2) Wundt's *Propenyl-o-phenylendiamin*, JB. f. 1878, 470.

Der in Barytwasser lösliche Theil war eine in Wasser und Alkohol lösliche *Säure*, die aus wässeriger Lösung durch essigs. Natrium gefällt wurde und aus Alkohol gut krystallisirte. Das aus seinem oben genannten Chlorhydrate durch Ammoniak abgeschiedene *Anhydropropionyldibrom-o-phenylendiamin*, $C_9H_8Br_2N_2$, löst sich schwer in siedendem Wasser, leicht in Benzol, Aether, verdünntem Alkohol und starker Natronlauge. Nach dem Krystallisiren aus Alkohol schmilzt es bei 224 bis 226°. Das *Nitrat*, $C_9H_8Br_2N_2 . HNO_3$, bildet sehr schöne Krystalle. Das *Chlorhydrat*, $C_9H_8Br_2N_2 . HCl . H_2O$, zersetzt sich zwischen 152 und 155°. Das *Chloroplatinat* (wasserfrei) stellt, aus wässeriger Lösung abgeschieden, schöne orangerothe Krystalle vor. Das *Anhydropropionyltribrom-o-phenylendiamin*, $C_6HBr_3$=[–N=$C_3H_5$–NH–], bildet blafsgelbe, körnige, schwer in Alkohol, Aether, Benzol und heifsem Wasser lösliche Krystalle, die aus Alkohol erhaltenen vom Schmelzpunkte 257 bis 262°. Das *salzs. Salz*, $C_9H_7Br_3N_2 . HCl . 2\,H_2O$, erscheint aus einer salzsauren wässerigen Lösung der Base in kleinen, durchsichtigen Krystallen.

A. Pinner (1) liefs Benzoylchlorid (2 Mol.) auf *salzs. Benzamidin* in der Hitze einwirken. Bei 135° trat eine sehr lebhafte, rasch verlaufende Reaction ein. Kochender, ganz verdünnter Alkohol liefs kleine Mengen *Kyaphenin* (2) ungelöst. Die Lösung schied beim Erkalten eine grofse Menge Krystalle ab. Dieselben wurden zur Entfernung der Benzoësäure mit verdünnter Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, sodann das ungelöst Gebliebene aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Die so erhaltenen langen seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 150° waren *Dibenzamid*, $(C_6H_5CO)_2NH$. Die Mutterlauge von dieser Verbindung, sowie obiges schwach alkalische Filtrat, liefern durch Eindampfen und Abkühlen in weit gröfserer Menge grofse, dicke, seideglänzende Prismen vom Schmelzpunkt 230° (unter Zersetzung), die kaltes Wasser ziemlich leicht, heifses sehr leicht löst. Dieser Körper ist mit Benz-

(1) Ber. 1884, 2004. — (2) JB. f. 1865, 388; f. 1878, 386 ff.

Waschen mit warmem Wasser und Trocknen die Zusammensetzung $C_{12}H_{15}N_3S_2$ zeigte. Alkohol löste ihn sehr leicht.

E. G. Smith (1) untersuchte die Einwirkung des Broms auf *Anhydropropionyl-o-phenylendiamin* (2), welches letztere Er auch näher charakterisirte. Zunächst wurde *o-Nitropropionanilid*, $C_6H_4(NO_2)NHCOCH_2CH_3$, durch gelindes Erwärmen von o-Nitroanilin (Schmelzp. 71°) mit etwas mehr als der berechneten Menge Propionylchlorid, Extrahiren des Productes mit Alkohol und Umkrystallisiren dargestellt. Dasselbe schmilzt bei 63° und krystallisirt in grofsen citronengelben Krystallen, die sich in siedendem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol lösen. Bei der Reduction mit Zinn und Eisessig liefert der Körper jene Anhydrobase. Die aus ihrem umkrystallisirten Chlorhydrate durch Natronlauge abgeschiedene Base löst sich leicht in Benzol, Aether, Alkohol und siedendem Wasser und schmilzt bei 168°. Die *Salze* krystallisiren wasserfrei, das *Chlorhydrat*, $C_6H_4$=[-N=$C_3H_5$-NH-].HCl, in langen farblosen, das *Chloroplatinat* in glänzenden orangerothen Krystallen, das *Quecksilberchloriddoppelsalz*, $C_9H_{10}N_2 . HCl . HgCl_2$, in langen farblosen Nadeln. Auch das *Pyrochromat (Dichromat)*, $C_9H_{10}N_2 . H_2Cr_2O_7$, wurde dargestellt. — Bei Zusatz von Bromwasser bis zur bleibenden Gelbfärbung zu der kalten Lösung von 20 g der Anhydrobase in 2 Litern Wasser fällt ein schwerer, wenig löslicher, flockiger Niederschlag aus, der beim Krystallisiren aus Alkohol zuerst dicke gelbe Krystalle, bei längerem Stehen lange farblose Nadeln liefert. Sobald sich diese zeigen filtrirt man, wäscht die Krystalle mit verdünntem Alkohol und zuletzt mit etwas verdünnter Salzsäure und kaltem Wasser. Aus der mit überschüssiger Salzsäure verdampften Mutterlauge krystallisirte das Chlorhydrat des Anhydropropionyldibrom-o-phenylendiamins aus. Jene in Alkohol unlöslichen Krystalle lösen sich beim Kochen mit Barytwasser theilweise. Der aus Alkohol krystallisirte Rückstand erwies sich als *Anhydropropionyltribrom-o-phenylendiamin*.

(1) Am. Chem. J. 8, 172. — (2) Wundt's *Propenyl-o-phenylendiamin*, JB. f. 1878, 470.

Der in Barytwasser lösliche Theil war eine in Wasser und Alkohol lösliche *Säure*, die aus wässeriger Lösung durch essigs. Natrium gefällt wurde und aus Alkohol gut krystallisirte. Das aus seinem oben genannten Chlorhydrate durch Ammoniak abgeschiedene *Anhydropropionyldibrom-o-phenylendiamin*, $C_9H_8Br_2N_2$, löst sich schwer in siedendem Wasser, leicht in Benzol, Aether, verdünntem Alkohol und starker Natronlauge. Nach dem Krystallisiren aus Alkohol schmilzt es bei 224 bis 226°. Das *Nitrat*, $C_9H_8Br_2N_2 . HNO_3$, bildet sehr schöne Krystalle. Das *Chlorhydrat*, $C_9H_8Br_2N_2 . HCl . H_2O$, zersetzt sich zwischen 152 und 155°. Das *Chloroplatinat* (wasserfrei) stellt, aus wässeriger Lösung abgeschieden, schöne orangerothe Krystalle vor. Das *Anhydropropionyltribrom-o-phenylendiamin*, $C_6HBr_3{=}[-N{=}C_3H_5-NH-]$, bildet blafsgelbe, körnige, schwer in Alkohol, Aether, Benzol und heifsem Wasser lösliche Krystalle, die aus Alkohol erhaltenen vom Schmelzpunkte 257 bis 262°. Das *salzs. Salz*, $C_9H_7Br_3N_2 . HCl . 2\,H_2O$, erscheint aus einer salzsauren wässerigen Lösung der Base in kleinen, durchsichtigen Krystallen.

A. Pinner (1) liefs Benzoylchlorid (2 Mol.) auf *salzs. Benzamidin* in der Hitze einwirken. Bei 135° trat eine sehr lebhafte, rasch verlaufende Reaction ein. Kochender, ganz verdünnter Alkohol liefs kleine Mengen *Kyaphenin* (2) ungelöst. Die Lösung schied beim Erkalten eine grofse Menge Krystalle ab. Dieselben wurden zur Entfernung der Benzoësäure mit verdünnter Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, sodann das ungelöst Gebliebene aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Die so erhaltenen langen seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 150° waren *Dibenzamid*, $(C_6H_5CO)_2NH$. Die Mutterlauge von dieser Verbindung, sowie obiges schwach alkalische Filtrat, liefern durch Eindampfen und Abkühlen in weit gröfserer Menge grofse, dicke, seideglänzende Prismen vom Schmelzpunkt 230° (unter Zersetzung), die kaltes Wasser ziemlich leicht, heifses sehr leicht löst. Dieser Körper ist mit Benz-

(1) Ber. 1884, 2004. — (2) JB. f. 1865, 388; f. 1878, 336 ff.

amid, $C_7H_7NO$, *isomer* oder polymer; wahrscheinlich ist seine Formel : $(C_7H_7NO)_2 = C_6H_5C(OH)=\left[\begin{smallmatrix}-NH-\\-NH-\end{smallmatrix}\right]=C(OH)C_6H_5$.

J. A. Bladin (1) liefs Cyangas auf die alkoholischen Lösungen der drei *Toluidine* einwirken, um *Cyantoluidine* (2), $(C_7H_7NHCNH)_2$, zu gewinnen. Das *Cyan-p-toluidin* setzt sich bald in Blättchen ab, die nicht unzersetzt schmelzen und sich sehr schwer in den gewöhnlichen Lösungsmitteln lösen. Mit Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Oxalsäure bildet der Körper gut krystallisirende Salze. Das *Chlorhydrat*, $(C_7H_7NHCNH)_2 . 2\,HCl$, fällt auf Zusatz starker Salzsäure zur Lösung der Base in der verdünnten Säure in Nadeln aus, die Wasser und Alkohol leicht aufnehmen. Das *salpeters. Salz*, $(C_7H_7NHCNH)_2 . 2\,NO_3H$, bildet farblose, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether fast nicht lösliche Nadeln. Das *Sulfat*, $(C_7H_7NHCNH)_2 . H_2SO_4 . 6\,H_2O$, stellt lange silberglänzende, leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether lösliche Nadeln vor, die bei 100° ihr Krystallwasser abgeben. Das saure *oxals. Salz*, $(C_7H_7NHCNH)_2 . 2\,C_2H_2O_4$, bildet farblose, in Alkohol schwer, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Beim Eindampfen von Cyan-p-toluidin mit Eisessig auf dem Wasserbade resultirt ein Rückstand, der an Wasser essigs. Ammonium und essigs. p-Toluidin abgiebt, unter Hinterlassung von *Mono-* und *Di-p-tolyloxamid*. Das erstere, $C_2O_2(NH_2, NHC_7H_7)$, krystallisirt aus siedendem Wasser in weifsen, leicht in Alkohol löslichen Nadeln, die bei 236 bis 237° schmelzen und bei der Zersetzung mit Kaliumhydrat Oxalsäure, p-Toluidin und Ammoniak liefern. Das in Wasser unlösliche Di-p-tolyloxamid, $(C_7H_7NHCO-)_2$, krystallisirt aus Alkohol in Krystallen vom Schmelzpunkt 267 bis 268°. Es sublimirt ziemlich leicht und wird durch siedende Kalilauge nur schwer zersetzt. Die Mutterlauge von der Ausscheidung des Cyan-p-toluidins läfst *β-Dicyantri-p-tolylguanidin*, $C_{24}H_{23}N_5$, in gelben, bei 182° schmelzenden Nadeln auskrystal-

(1) Bull. soc. chim. [2] 41, 125 (Corresp.); Ber. (Ausz.) 1884, 47, 284. — (2) Vgl. Sell, JB. f. 1868, 428 (Cyantoluidin).

lisiren, die sehr leicht in Alkohol, nicht in Wasser löslich sind. Die Salze des letzteren mit Säuren sind roth oder orange gefärbt. Das *Chlorhydrat*, $C_{24}H_{23}N_5 . HCl . 3H_2O$, scheidet sich aus der alkoholischen Lösung des Guanidins beim Behandeln mit Salzsäure als rothes amorphes Pulver ab. Mit Alkohol gekocht geht es in kleine orangefarbige Nadeln über. Bei etwa 140° giebt es sein Krystallwasser ab. Das *Chloroplatinat* (wasserfrei) wird aus alkoholischer Lösung des Chlorhydrates auf Zusatz von Platinchlorid niedergeschlagen. Das *Sulfat* und *Nitrat* sind orangefarbige, amorphe Niederschläge. — *o-Toluidin* giebt mit Cyan das der p-Verbindung sehr ähnliche *Cyan-o-toluidin*, welches in Alkohol leichter als jenes löslich ist und in Nadeln krystallisirt. Sein *Chlorhydrat*, $(C_7H_7NHCNH)_2 . 2HCl$, bildet kleine rechtwinkelige Tafeln, die sich in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer lösen, das *salpeters. Salz* (wasserfrei) desgleichen. Das *Sulfat* und *Oxalat* sind sehr leicht löslich. Beim Erwärmen mit Eisessig liefert die Base *Mono-* und *Di-o-tolyloxamid*. Ersteres gleicht dem p-Derivat. Es läfst sich sublimiren. Das Di-o-tolyloxamid bildet kleine farblose, in Alkohol leichter als das entsprechende p-Derivat lösliche Blättchen. Das bei der Einwirkung von Cyan auf o-Toluidin entstehende Guanidinderivat wurde nicht untersucht. — *m-Toluidin* liefert *Cyan-m-toluidin*, welches in rhombischen Tafeln krystallisirt, vom Schmelzpunkt 200° und ähnlichen Eigenschaften wie sie die Isomeren zeigen. Das *salzs. Salz* (wasserfrei) bildet mikroskopische Tafeln, das *Nitrat* (wasserfrei) farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln. Das *Sulfat* ist sehr leicht löslich. Die Mutterlaugen von der Darstellung dieser Base liefern kleine rothe Krystalle von noch unbekannter Natur. Die Reaction von Eisessig auf Cyan-m-toluidin liefert analoge Producte wie bei den gleichen o- und p-Toluidinderivaten. Das *Mono-m-tolyloxamid* krystallisirt aus siedendem Alkohol in silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 131°, die Wasser löst. *Di-m-tolyloxamid* ist in kochendem Wasser unlöslich.

M. Baralis (1) erhielt *mono-*, *di-*, *trichlor-*, sowie *mono-*

(1) Rev. chim. med. farm. **3**, 301.

*bromessigs.* und *trichlormilchs. p-Toluidin* in krystallisirter Form durch Zusammengiefsen der ätherischen Lösungen der Componenten. Die weifsen Nadeln des Monochloracetats, $C_7H_9N.C_2H_3ClO_2$, schmelzen bei 101 bis 102°, lösen sich sehr leicht in Alkohol und Wasser. Das dichloressigs. Salz, $C_7H_9N.C_2H_2Cl_2O_2$, zeigt farblose, bei 140 bis 141° schmelzende, in Alkohol und Wasser sehr leicht lösliche Prismen, das trichloressigs., $C_7H_9N.C_2HCl_3O_2$, schöne, bei 137° schmelzende, farblose, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle. Das Monobromacetat bildet in Wasser und Alkohol lösliche, zu Flocken vereinigte, sehr kleine Nadeln. In der Hitze zersetzt es sich vor dem Schmelzen. Das trichlormilchs. p-Toluidin, $C_7H_9N.C_3H_3Cl_3O_3$, krystallisirt in platten, farblosen bei 135° schmelzenden, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslichen Prismen.

H. Klinger und R. Pitschke (1) wiederholten die Versuche von Barsilowsky (2) über die Oxydation des *p-Toluidins* mit Ferricyankalium in alkalischer Flüssigkeit. Sie wandten dabei das Sulfat aus 100 g Toluidin auf 15 Liter Wasser an und erhitzten nicht über 60°. Das mit Wasser, Alkohol und Ligroïn erschöpfte Rohproduct ergab beim Umkrystallisiren aus heifsem Benzol oder Toluol prachtvolle granatrothe Krystalle. Die gröfseren Krystalle sahen fast schwarz aus und zeigten einen grünlichen Reflex. Die Zusammensetzung entsprach der empirischen Formel $(C_7H_7N)_n$, die Barsilowsky (2) und Perkin (3) für Ihre durch Oxydation des p-Toluidins erhaltene Substanz gefunden hatten. Die Krystallmessungen von Hintze stimmten zu Armachevsky's (4) Angaben. Den Schmelzpunkt bestimmten Klinger und Pitschke zu 220 bis 225°. Die von Barsilowsky (2) durch Reduction des Körpers mit Schwefelammonium erhaltene Hydroazoverbindung $C_{28}H_{30}N_4$ enthält nach nur einmaligem Umkrystallisiren noch Schwefel, der

(1) Ber. 1884, 2439. — (2) JB. f. 1881, 487; vgl. auch die Versuche mit Kaliumpermanganat : JB. f. 1873, 726; f. 1875, 703; f. 1877, 504; f. 1878, 505. — (3) JB. f. 1880, 536 (Oxydation mit Kaliumdichromat). — (4) JB. f. 1881, 488.

bei nochmaligem Umkrystallisiren zurückbleibt. Die reine Substanz schmilzt bei 157 bis 160°; sie geht viel rascher als die schwefelhaltige wieder in den rothen Körper über. Dieser ist in reinem Wasser unlöslich, wird aber von schwach angesäuertem namentlich bei Gegenwart von Alkohol zu intensiv violettrothen Lösungen aufgenommen, aus denen ihn Alkalien wieder abscheiden. Schüttelt man seine Lösung in Benzol mit verdünnten wässerigen Säuren, so entstehen *Salze* in Form dunkelvioletter oder cantharidenglänzender Niederschläge. Derart wurden das salzs., jodwasserstoffs., schwefels., salpeters., essigs., weins. und pikrins. Salz erhalten. Die Niederschläge zersetzen sich zum Theil beim Waschen und Trocknen. Das *salzs. Salz*, $C_{28}H_{28}N_4 . 2 HCl$, läfst sich durch Zusatz der zur Lösung eben hinreichenden Menge mäfsig concentrirter Salzsäure zu dem mit Alkohol verriebenen rothen Körper und Verdunstenlassen im Vacuum über Natronkalk in glänzenden violetten, in Wasser und Alkohol mit tief violettrother Farbe leicht löslichen Schuppen gewinnen. Es scheint auch das *basische Salz*, $C_{28}H_{28}N_4 . HCl$, zu existiren. Mit Jodmethyl giebt die Base ein violettschwarzes krystallinisches Jodmethylat. Nach Vorstehendem erscheint der rothe Körper als eine Azodiamidoverbindung $C_{28}H_{24}(NH_2)_2N_2$. Er gehört zu den gemischten Azoverbindungen, da er unter den verschiedensten Umständen durch überschüssige Salzsäure (1) zersetzt wird in salzs. p-Toluidin und nicht untersuchte schwarze und gelbe Producte, so bei der obigen Darstellungsmethode des Chlorhydrats, beim Einleiten von Salzsäure in die Benzollösung der rothen Substanz, beim Eindampfen ihrer salzs. Lösung u. s. w. Reducirt man den rothen Körper in saurer alkoholischer Lösung zuerst mit Zinnchlorür, sodann mit Zinn und Salzsäure und läfst, nach dem Entzinnen durch Schwefelwasserstoff und dem Eindampfen unter stark vermindertem Druck im Schwefelwasserstoffstrom, im Vacuum über Natronkalk erkalten,

(1) Vgl. Wallach, JB. f. 1882, 588, Verhalten von Phenolazo-p-amidotoluol, sowie Wallach und Kölliker, Verhalten von Amidoazobenzol gegen Salzsäure, dieser JB.: Azoverbindungen.

so scheiden sich fast farblose Prismen oder feine weifse Nadeln eines *salzs. Salzes*, $C_{21}H_{23}N_3 . 3HCl . H_2O$, aus, das im Wasserstoffstrome auf 140 bis 150° erhitzt unter partieller Dissociirung das Krystallwasser abgiebt und sich im feuchten Zustande oder in wässeriger Lösung sehr rasch violettroth färbt. Die Base desselben, $C_{21}H_{23}N_3$, die einstweilen *p-Leukotoluidin* genannt wurde, bildet feine weifse, sich sehr schnell röthende Blättchen vom Schmelzpunkt 150°. Sie wird von kaltem Alkohol sehr leicht, von heifsem Wasser und heifser Natronlauge ebenfalls aufgenommen und krystallisirt beim Erkalten wieder aus. Die alkalische Lösung scheidet bei Luftzutritt nach und nach, auf Ferricyankaliumzusatz sofort einen braunrothen Niederschlag ab, in letzterem Falle unter Auftreten eines intensiven Isonitrilgeruchs. Bei der Oxydation giebt das p-Leukotoluidin eine Base $C_{28}H_{23}NO$, die *p-Rostoluidin* genannt wurde. Am bequemsten versetzt man zu diesem Zwecke die salzs. Lösung der Leukobase mit Ferricyankalium und darauf mit überschüssiger Natronlauge. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt das p-Rostoluidin in rothbrauuen glänzenden Blättchen mit grünlichem Reflex, die in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. viel leichter löslich sind als die Barsilowsky'sche Verbindung $C_{28}H_{28}N_4$, bei 150° schmelzen und sich in höherer Temperatur unter Bildung von Ammoniak und Toluidin zersetzen. Concentrirte Schwefelsäure löst mit purpurrother Farbe. — Klinger und Pitschke folgern aus ihren Versuchen, dafs man durch Oxydation von reinem p-Toluidin zu Substanzen gelangen könne, die ihrer empirischen Zusammensetzung nach mit Leukanilin und Rosanilin homolog sind.

P. van Romburgh (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die Einwirkung von conc. Salpetersäure auf die Alkylaniline auch auf die substituirten *Toluidine* ausgedehnt. Läfst man die rauchende Säure (1,48 bis 1,5 spec. Gewicht) auf *Dimethyl-o-toluidin* (3) einwirken, so erhält man *Dinitro-o-kresyl-*

(1) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 3, 392. — (2) JB. f. 1883, 705 ff. — (3) JB. f. 1878, 474.

*methylnitramin*, $C_6H_2[CH_3, (NO_2)_2, N(NO_2, CH_3)]$. Zur Reaction kocht man nach dem Eintragen die Masse, bis sie hellgelb geworden und krystallisirt sodann das in Wasser gegossene, allmählich erstarrende Product aus Alkohol um, woraus es in hellgelben Krystallen anschiefst. In Aether sowie auch in kaltem Alkohol ist es wenig löslich. Durch Kochen mit 15procentiger Kalilauge geht die Verbindung in *Dinitro-o-kresol*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, OH_{[2]}, NO_{2[3]}, NO_{2[5]})$, (1) über; Dimethylamin wurde nicht zugleich gebildet, dagegen nachweislich Monomethylamin. Hiernach wäre das Dinitro-o-kresylmethylnitramin folgender Formel gemäfs constituirt : $C_6H_2[N(NO_2, CH_3)_{[1]}, CH_{3[2]}, NO_{2[4]}, NO_{2[6]}]$; dasselbe liefert bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure *Methyltriamidotoluol*, $C_6H_2[N(H, CH_3)_{[1]}, CH_{3[2]}, NH_{2[4]}, NH_{2[6]}]$, welche Base selbst übrigens im reinen Zustande nicht gewonnen wurde. Das *Chlorhydrat*, $C_6H_2[N(H, CH_3), CH_3, (NH_2)_2]$. $2HCl . H_2O$, bildet kleine durchscheinende Nadeln. — *Dinitro-o-kresyläthylnitramin*, $C_6H_2[CH_3, (NO_2)_2, N(NO_2, C_2H_5)]$, erhält man ganz analog dem Methylderivat aus *Diäthyl-o-toluidin* (2); es bildet hellgelbe, bei 71 bis 72° schmelzende Krystalle, die sich gegen Lösungsmittel wie das Homologe verhalten; aus Petroleumäther schiefst es in weifsen Blättern an. — *Dinitro-p-kresylmethylnitramin*, $C_6H_2[N(NO_2, CH_3)_{[1]}, NO_{2[2]}, CH_{3[4]}, NO_{2[6]}]$, ist dem isomeren Orthoderivat ganz analog aus *Dimethyl-p-toluidin* (3) darzustellen, welches letztere nach Ihm den Siedep. 210° besitzt. Der neue Körper bildet aus Alkohol krystallisirt fast weifse Krystalle, die bei 138 bis 139° schmelzen und durch Natronlauge in das gewöhnliche *Dinitro-p-kresol* (4) $C_6H_2[CH_{3[1]} NO_{2[3]}, NO_{2[5]}, OH_{[4]}]$ resp. $C_6H_2[OH_{[1]}, NO_{2[2]}, CH_{3[4]}, NO_{2[6]}]$ übergehen. Reducirt man ihn mit Zinn und Salzsäure, so erhält man ein mit dem obigen *isomeres Methyltriamidotoluol*, $C_6H_2[(NHCH_3)_{[1]}, NH_{2[2]}, CH_{3[4]}, NH_{2[6]}]$, welches sich rein darstellen liefs. Es schmolz bei 92° und bildete im Uebrigen eine weifse krystallinische Masse, deren *salzs. Salz*, $C_8H_{13}N_3 . 2HCl$, seide-

(1) JB. f. 1880, 918; f. 1881, 564. — (2) JB. f. 1883, 708. — (3) JB. f. 1878, 470. — (4) JB. f. 1882, 684.

glänzende Nadeln zeigte. — Die Einwirkung von Salpetersäure auf *Diäthyl-p-toluidin* (aus p-Toluidin mit Bromäthyl) wurde bereits von Riggs (1) studirt, welcher dabei einen Körper der Formel $C_9H_8N_4O_6$ vom Schmelzpunkt 116 bis 117° darstellte. Van Romburgh erhielt daraus das gleiche Product, welches Er aber den dargestellten Homologen zufolge mit *Dinitro-p-kresyläthylnitramin* $C_6H_2[N(NO_2, C_2H_5)_{[1]}, NO_{2[2]}, CH_{3[4]}, NO_{2[6]}]$ bezeichnete. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in gelben Massen, die dem Methylderivat durchaus gleichen, mit Natronlauge in das oben erwähnte Dinitro-p-kresol sich verwandeln und durch Zinn und Salzsäure eine Base geben, welche dem *salzs. Salz* (weifse seideartige Nadeln der Formel $C_9H_{15}N_3 . 2 HCl$) nach *Aethyltriamidotoluol* $C_6H_2[(NHC_2H_5)_{[1]}, NH_{2[2]}, CH_{3[4]}, NH_{2[6]}]$ sein dürfte. — Endlich wurde auch *Dimethyl-m-toluidin* der Einwirkung von Salpetersäure unterworfen, welches Er durch Erhitzen von m-Toluidin mit Methylalkohol und Salzsäure auf 200° während 48 Stunden darstellte und dessen Siedepunkt Er zu 211° angab. Dasselbe wurde zur Reaction in 2 Vol. Schwefelsäure gelöst und danach in die Salpetersäure (1,51 spec. Gewicht) eingetragen, welche durch Wasser abgekühlt war. Später wird erhitzt, die aus dem Rohproduct abgeschiedene gelbe Masse auf Glaswolle gesammelt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Die erhaltenen gelblichen Krystalle schmolzen bei 102°; sie bestanden aus *Trinitro-m-kresylmethylnitramin*, $C_6H[CH_3, (NO_2)_3, N(CH_3, NO_2)]$. Natriumcarbonat zersetzt dasselbe gegenüber den oben beschriebenen Nitroderivaten in kochender Lösung und zwar entsteht dabei neben Methylamin *α-Dinitromethylanilin* (2). Es scheint, dafs dem Nitramin folgende Constitutionsformel zukommt : $C_6H[N(NO_2, CH_3)_{[1]}, NO_{2[2]}, CH_{3[3]}, NO_{2[4]}, NO_{2[6]}]$.

E. Nölting und A. Collin (3) haben für das von Ihnen (4) dargestellte *Mononitro-o-toluidin* vom Schmelzpunkt

(1) Inauguraldissertation, Göttingen 1883; dieser JB. weiter unten. — (2) JB. f. 1883, 705. — (3) Ber. 1884, 268. — (4) Dieser JB. S. 660 f.

107° die Constitutionsformel $C_6H_3(NH_2)_{[1]}(CH_3)_{[2]}(NO_2)_{[5]}$ festgestellt. Dieselbe ergiebt sich aus dem Umstande, dafs der Körper durch Reduction mit Zinn und Salzsäure m-Toluylendiamin (Schmelzpunkt 98 bis 99°) liefert. Die Nitroverbindung krystallisirt in Prismen des monosymmetrischen Systems, sie ist löslich in Aether, Alkohol und Aceton, schwer löslich in Wasser. Die Base hat einen süfsen Geschmack. Von ihren gut krystallisirenden Salzen wurden die folgenden dargestellt. Das *schwefels. Salz* (wasserfrei) bildet gelbliche Blättchen; Wasser zersetzt es langsam in Base und Säure. Das *salpeters. Salz* bildet desgleichen gelbliche Blättchen. Das durch Kochen der Base mit $1^1/_2$ Thln. Essigsäureanhydrid enstehende *Acetnitrotoluid*, $C_6H_3(NO_2)(CH_3)NH(C_2H_3O)$, stellt gelblichweifse, bei 150 bis 151° schmelzende Nädelchen vor. — Behufs Diazotirung der Base löst man ihr schwefels. Salz (100 g) in einem Gemisch von Wasser (2500 g) und Schwefelsäure (250 g) von 66° Be.), kühlt mit Eis und läfst allmählich eine Lösung von salpetrigs. Natrium (66 ccm von 52,5 Proc.) einlaufen. Nach einigem Stehenlassen wird langsam erhitzt, so dafs der Siedepunkt erst nach etwa 3 Stunden erreicht wird. Nach beendigter Stickstoffentwicklung scheidet sich beim Erkalten das nunmehr vorhandene *Mononitro-o-kresol*, $C_6H_3(OH)_{[1]}(CH_3)_{[2]}(NO_2)_{[5]}$, in hellgelben voluminösen Flocken und beinahe theoretischer Ausbeute ab. Dasselbe krystallisirt aus kochendem Ligroïn in langen feinen, biegsamen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 106 bis 108°. Es wird schwer von kaltem, leichter von kochendem Wasser, leicht von Alkohol, Aether und Benzol, schwer von Ligroïn und Schwefelkohlenstoff gelöst. Alkalien lösen den Körper mit rothgelber Farbe, Säuren fällen ihn wieder aus. Das *Kaliumsalz* bildet gelbe, das *Ammoniumsalz* gelblichweifse Nadeln und das *Silbersalz* grünlichgelbe Blättchen. — Die Mutterlaugen von der Ausscheidung des Nitro-o-kresols liefsen auf Bromzusatz ein rothgelbes, nach mehreren Tagen erstarrendes Oel ausfallen, das beim Umkrystallisiren aus Ligroïn gelbliche, bei 91 bis 92° schmelzende, kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schwer in kochendem Ligroïn lösliche Nadeln lieferte. Der

Körper erwies sich als *Dibrommononitro-o-kresol*, $C_6$I
OH, $CH_3$). — Durch Reduction des Nitrokresols mit
Salzsäure, Ausfällen mit Schwefelwasserstoff und Z
des Chlorhydrats mit kohlens. Natrium läfst sich ei
*kresol*, $C_6H_3(OH)_{[1]}(CH_3)_{[2]}NH_{2[5]}$, erhalten, welches ide
dem von Wallach (1) aus m-Toluylendiamin erhalt
Schmelzpunkt 159 bis 161° ist. — *Trinitro-o-kresol*, C
$CH_{3[2]}(NO_2)_3$, läfst sich durch Lösen von Nitrotoluidin
Salpetersäure, die mit Eis gekühlt sind, Eingiefsen
Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,33, schliefsliches
und Erkaltenlassen als gelbes, allmählich erstarrende
halten. Dasselbe bildet nach öfterem Umkrystallisiren
kohol oder Aceton unter Anwendung von Thierkohl
gelbe dicke prismatische Krystalle. Es schmilzt bei
sich schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser, lei
kohol, Aether, Aceton und Essigäther, sehr leicht i
form. Mit Alkalien bildet es gelbe Salze. Beim Beha
Körpers mit Natriumhydrat und mit Ammoniak wird
Salz abgespalten. Mit Anilin liefert die Verbindun
amidobenzol. Für die wahrscheinlichste Constitutionsf
Products sehen Nölting und Collin die folgende
$(OH)_{[1]}(CH_3)_{[2]}(NO_2)_{[4]}(NO_2)_{[5]}(NO_2)_{[6]}$. Mit Benzol u
talin bildet das Trinitro-o-kresol *Molekularverbindun*
durch Zusammenbringen gleicher Moleküle Nitroder
*Naphtalin* in warmer Acetonlösung und Verdunstenlas
tirende Doppelverbindung (+ $C_{10}H_8$) stellt gelbliche,
schmelzende und bei längerem Erhitzen auf 100° alles
unter Hinterlassung des reinen Trinitrokresols abgeb
delchen vor. — Nach Denselben geben das *m-A*
und das *m-Amidophenol* analog dem m-Toluylendia
m-Phenylendiamin mit salpetriger Säure braune, in d
der Bismarckbraune gehörende *Farbstoffe*, mit Diazoverb
*Chrysoïdine* (2), die nochmals diazotirt und dann mit Ami
nolen, Phenolsulfosäuren und Oxysäuren weiter comb

(1) JB. f. 1882, 689 f. — (2) Ueber Chrysoïdin, siehe JB. f. 1
sowie auch daselbst S. 1798.

den können. Das m-Amidokresol giebt bei der gemeinschaftlichen Oxydation mit p-Phenylendiamin und dessen Homologen, mit mono- und disubstituirten Diaminen eine neue Reihe von Neutralfarben. Aehnliche Körper erhält man direct durch Erhitzen des Amidokresols mit Nitrosodimethylanilin.

C. Ullmann (1) hat das bei 91,5° schmelzende *Mononitrotoluidin* (2) aus flüssigem Dinitrotoluol (aus flüssigem o-Mononitrotoluol) näher untersucht, dessen Schmelzpunkt in weniger reinem Zustande Limpricht und Cunerth (3) zu 94,5° angegeben hatten. Ullmann bestätigt zunächst der Letzteren Angabe, dafs in jenem Nitrotoluidine die Nitro- zur Methylgruppe in o-Stellung sich befinde. Dafs aber auch die Amidogruppe in o-Position zum Methyl steht, beweist die Ueberführbarkeit jenes Nitrotoluidins durch die Diazoverbindung, das Nitro- und Amidokresol und das Kresol in Salicylsäure. Die Constitution des fraglichen Nitrotoluidins entspricht nach Gesagtem der Formel $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(NO_2)_{[2]}(NH_2)_{[6]}$ *(v-s-Nitrotoluidin)* (4). Da diese Nitrobase das Hauptproduct der Reduction jenes flüssigen Dinitrotuols war, so kommt dem Haupttheile des letzteren die Constitution $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(NO_2)_{[2]}(NO_2)_{[6]}$ zu. Das in Frage stehende Nitrotoluidin krystallisirt aus Wasser in prachtvollen, langen, gelben, seideglänzenden Nadeln, die Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht lösen. Das *Chlorhydrat*, $C_6H_3(CH_3, NO_2, NH_2) . HCl$, krystallisirt aus verdünnter salzsaurer Lösung in schönen, flachen, dicken, langen, glasglänzenden Prismen. Diese sind leicht in heifsem, ziemlich leicht in kaltem Wasser löslich. Dabei erfolgt partielle Dissociation, ebenso beim Waschen der Krystalle mit Wasser und beim Erhitzen derselben über 80°. Das *Sulfat* ist in kaltem Wasser relativ schwer löslich und dissociirt ebenfalls mit reinem Wasser etwas, desgleichen mit Alkohol. Die *Acetylverbindung* $C_7H_6(NO_2, NHC_2H_3O)$ scheidet sich neben dem Chlorhydrat bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf die Base in ätherischer Lösung aus. Zur

(1) Ber. 1884, 1957. — (2) Vgl. Bernthsen, JB. f. 1882, 536. — (3) JB. f. 1874, 754. — (4) Ueber v-s-Dinitrotoluol siehe JB. 1883, 884.

Reindarstellung krystallisirt man den Niederschlag
heifsem Wasser um. Die Acetverbindung resultirt der
nen langen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 157,5
die Alkohol wie Aether leicht lösen, während das
toluidin in der sauren Mutterlauge verbleibt. *Benzo*
*toluidin*, $C_7H_6(NO_2)(NHC_7H_5O)$ (2), vom Schmelz
bis 167,5°, ist in heifsem Wasser sehr wenig löslich
seifung mit kochendem alkoholischem Kali erfolgt
besser wirkt concentrirte Salzsäure bei 180° ein. Re
das v-s-Nitrotoluidin mit Zinn und Salzsäure und
in üblicher Weise vom Zinn befreite und eingeengte
mit starker Salzsäure, so krystallisirt das gebildet
*luylendiamin*, $C_7H_6(NH_2 . HCl)_2$ (3), in schönen
losen Nadeln aus, die in Wasser sehr leicht löslic
daher mit concentrirter Salzsäure gewaschen wer
Destillation des Salzes mit trockenem Aetzkalk läf
freie *Toluylendiamin*, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(NH_2)_{[2]}(NH_2)_{[6]}$,
bis bräunliche Krystallmasse gewinnen, die nach der
auf porösen Thonplatten und dem Waschen mit w
ein fast weifses Pulver bildet. Aus heifsem Wass
es in prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkt 103,
An der Luft bräunt sich die wässerige Lösung langsam
fels. Lösung wird auf Zusatz von etwas Kaliumnitrit
braun. Mit salzs. p-Nitrosodimethylanilin ergiebt d
grüne, später dunkelblaue Färbung, die bei längerem S
lett übergeht. Mit Eisenchlorid sowie mit chroms.
Schwefelsäure färbt dieses Toluylendiamin sich tief
aus dem v-s-Nitrotoluidin das *Mononitrokresol*, $C_6H_3(C$
$(OH)_{[6]}$, zu gewinnen, löst man 7,6 g des Nitrotoluid
Gemisch von 27,4 g concentrirter Schwefelsäure und
ser unter Erwärmen, läfst unter gutem Umrühren erk
stark mit Eis, tröpfelt langsam eine Lösung von 3,7

(1) Limpricht und Cunerth (a. a. O.) gaben 155,5° a
Bernthsen, JB. f. 1882, 536. — (3) Im Original steht zwein
$C_7H_{11}N_2Cl$, doch deutet die Analyse auf obige Formel hin. (

nitrit in etwa 30 ccm Wasser ein und erwärmt nach mehrstündigem Stehen langsam, sodaſs der Kochpunkt erst nach etwa 3 Stunden erreicht wird. Aus der heiſs von etwas braunem Harz abfiltrirten Flüssigkeit krystallisirt beim Erkalten fast reines Nitrokresol in schönen hellgelben Flocken vom Schmelzpunkt 142 bis 143° und von stark süſsem Geschmack. Kaltes Wasser löst es sehr schwer, Alkohol leicht, ebenso Aether. In Alkalilaugen löst es sich mit intensiv gelbrother Farbe. Das durch Reduction mit Zinn und Salzsäure daraus entstehende *salzs. Amidokresol*, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(NH_2)_{[2]}(OH)_{[6]} . HCl$, krystallisirt aus der durch Schwefelwasserstoff von Zinn befreiten und im Wasserstoffstrom stark eingedampften Flüssigkeit in schönen, weiſsen, glasglänzenden Nadeln, die mit etwas concentrirter Salzsäure zu waschen und auf Thon im Vacuum über Schwefelsäure zu trocknen sind. Das Salz ist sublimirbar; in unreinem Zustande ist es sehr leicht zersetzlich, in reinem nicht. Wasser und Alkohol lösen es sehr leicht, Aether fällt es aus letzterer Lösung. Aus der mit 1 Mol. Natriumdicarbonat versetzten concentrirten wässerigen Lösung des Salzes nimmt Aether das freie *Amidokresol* auf, das beim Verdunsten des Aethers als farblose, krystallinisch erstarrende Flüssigkeit hinterbleibt. Der Schmelzpunkt der an der Luft sich rasch röthlich bis bräunlich färbenden Kryställchen ist 124 bis 128°. Kaltes Wasser löst die Base schwer, Natronlauge ohne Färbung, desgleichen Ammoniak. Behufs Darstellung des entsprechenden *Dioxytoluols*, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(OH)_{[2]}(OH)_{[6]}$, trug Ullmann (entsprechend einer der Methoden von Nevile und Winther (1) zur Darstellung von Dioxytoluolen) 5 g salzs. Amidokresol in das heiſse Gemisch von 65 g concentrirter Schwefelsäure mit dem gleichen Volum Wasser ein, blies Luft hindurch zur Vertreibung der Salzsäure, setzte 500 g Wasser hinzu, fügte nach dem Kühlen mit eingeworfenem Eis eine Lösung von 2,4 salpetrigs. Natrium in etwa 100 ccm Wasser hinzu und erwärmte die tiefbraune Masse langsam, so daſs in 2 Stunden die Temperatur 95° erreichte. Aus

(1) JB. f. 1882, 693 f.

der erkalteten und filtrirten Flüssigkeit wurde das Dioxytoluol mit Aether ausgeschüttelt, dessen Verdunstungsrückstand destillirt und das übergegangene Oel nach dem Erstarren und Absaugen auf Thon aus Benzol umkrystallisirt. Die so erhaltenen kleinen, fast farblosen Nädelchen schmolzen bei 63 bis 66°. Das Product schmeckt beifsend und riecht phenolartig; Wasser und Alkohol lösen es leicht. Natronlauge und Ammoniak nehmen es fast ohne Färbung auf. Ammoniakalische Silberlösung reducirt es bereits in der Kälte. Die verdünnte Lösung der mit Phtalsäureanhydrid entstehenden Schmelze in Natronlauge ist im durchfallenden Lichte schön rosenroth gefärbt, im auffallenden grün wie die Lösung des Fluoresceïns.

H. Hübner und R. Schüpphaus (1) haben vom *Toluylendiamin*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, NH_{2[2]}, NH_{2[3]})$, die Anhydroverbindung dargestellt. Acet-o-toluid wurde bromirt und nitrirt, sodann daraus die Acetylgruppe entfernt und die Nitrogruppe in die Amidogruppe übergeführt. Das so resultirende *Bromiso-o-diamidotoluol*, $C_6H_2(CH_{3[1]}, NH_{2[2]}, NH_{2[\beta_3]}Br_{[\alpha_4]})$, bildet kleine farblose, bei 59° schmelzende Nadeln, es löst sich leicht in Wasser, noch leichter in Alkohol, Chloroform und Benzol. Sein *Chlorhydrat* krystallisirt in farblosen, sehr leicht löslichen Nadeln. Das *Sulfat* erscheint aus Wasser in farblosen Tafeln. Das aus dieser Base mit Ameisensäure zu erhaltende *Bromformanhydroïsodiamidotoluol* (*Brommethenylisotoluylendiamin*), $C_6H_2(CH_3, -NH-CH=N-, Br)$, krystallisirt aus Wasser in feinen farblosen, schwer löslichen Nadeln. Die Base löst sich schwer in Benzol, leichter in Alkohol, Chloroform, Eisessig, Aether, sehr leicht in Aceton, kaum in Petroleum und schmilzt bei 187°. Das *Chlorhydrat* bildet farblose leicht lösliche, das *Quecksilberchloriddoppelsalz* farblose Nadeln, das *Chloroplatinat* einen hell röthlichgelben, krystallinischen Niederschlag. Das *Sulfat* (+ $H_2O$) scheidet sich aus Wasser in langen farblosen Nadeln aus. Das *Pyrochromat*, $[C_6H_2(CH_3)BrCHN(NH_2)]_2Cr_2O_7$, wird aus Wasser in glänzenden rothen Nadeln erhalten. Das *Nitrat* stellt in Wasser schwer lösliche Nadeln vor; das *Pikrat*

(1) Ber. 1884, 775.

krystallisirt aus diesem in gelben, bei 229° schmelzenden Nadeln. Das aus dieser Base mit Hülfe von Natriumamalgam und Wasser hergestellte *Formanhydroïsodiamidotoluol* (*Methenylisotoluylendiamin*), $C_6H_3(CH_3, -N{=}CH{-}NH{-})$, krystallisirt aus Benzol in farblosen glänzenden, leicht in Wasser und Alkohol löslichen, bei 143° schmelzenden Nadeln. Das *Chloroplatinat*, $[C_6H_3(CH_3, NCHNH) . HCl]_2PtCl_4 . 3 H_2O$, stellt schöne orangefarbene, schwer in kaltem Wasser lösliche Nadeln vor. Das *Nitrat* erscheint aus Wasser, in dem es ziemlich leicht löslich ist, in breiten langen Nadeln.

H. Hübner, A. Tölle und W. Athenstädt (1) berichteten Folgendes über die Einwirkung von *Aethylenbromür* auf *Dimethylanilin* sowie auch *Dimethyl-p-toluidin*. — Letzteres (2) bereiteten Sie auf die Weise, daſs Sie zunächst mittelst Jodmethyl aus p-Toluidin (gleiche Mol.) die Jodwasserstoffverbindung des Monomethyl-p-toluidins (3) darstellten, letztere durch Natronlauge zerlegten und nun auf die (in Wasser kaum lösliche) freie Base, nach dem Ausschütteln mit Wasser sowie Trocknen über Natriumhydrat von Neuem Jodmethyl (1 Mol.) 24 Stunden hindurch bei gewöhnlicher Temperatur wirken lieſsen. Das so gewonnene Dimethyltoluidin kann aber nicht direct gereinigt, sondern muſs noch einmal mit Jodmethyl behandelt werden, um es in *Trimethyl-p-tolylammoniumjodid* zu verwandeln, eine schön krystallisirende Substanz, welche sich auch in der Mutterlauge von der Darstellung des obigen Dimethyltoluidins befindet. Dieses Jodid wird sodann in kochender wässeriger Lösung mit Bleihydroxyd zersetzt, die entstandene Ammoniumbase auf dem Wasserbade zur Krystallisation (Blätter) eingedampft und dann in einer geräumigen Retorte stark erhitzt, wobei reines Dimethyl-p-toluidin überdestillirt. Letzteres schmolz bei 207,5°. — Läſst man auf dieses Dimethyltoluidin (1 Thl.) Aethylenbromür (1 Thl.) im Rohr 3 bis 4 Tage lang bei 100 bis 110° einwirken, so erhält man das Bromid des *Aethylendi-dimethyltolylamins*, $[C_6H_4(CH_3){-}N(CH_3)_2]C_2H_4$, neben der Base selbst. Diese kann aus

(1) Ann. Chem. **224**, 331. — (2) JB. f. 1877, 476. — (3) Daselbst.

dem Rohproduct (eine mit Flüssigkeit durchträn
Krystallmasse) dadurch gewonnen werden, dafs
Wasser kocht (wodurch die mit den Dämpfen des
tigen Körper : Dimethyltoluidin und Aethylenbromür
den Rückstand erkaltet, welcher ein bald erstarren
neuen Base und sodann kleine Nadeln der gleichen
ausfallen läfst, und das Filtrat mit Ammoniak vers
den Rest der letzteren fällt. In dem nunmehr kom
trat ist das Bromid der Ammonbase enthalten; es
nicht dargestellt, dagegen zunächst auf die Weis
näher untersuchte) Carbonat, dafs man ersteres du
vom Ammoniak befreit, Silbercarbonat hinzufügt un
Lösung mit Aether zur Entfernung der letzten
Aminbasis ausschüttelt. Die so erhaltene, wässe
des Carbonats diente zur Darstellung folgender g
sirender Doppelsalze : *Quecksilberchloridverbindung,*
$-N(CH_3)_2Cl]_2C_2H_4 . 2 HgCl_2$ ; sie ist mittelst Queck
zu erhalten; aus salzs. alkoholischer Lösung ersc
langen farblosen, bei 159 bis 162° schmelzenden N
hieraus mit Schwefelwasserstoff gewonnene qu
Chlorid gab mit Platinchlorid das *Platinsalz* [C
$(CH_3)_2Cl]_2C_2H_4 . PtCl_4$ in dunkelorangerothen Nadeln
chlorid das *Zinnsalz* $[C_6H_4(CH_3)-N(CH_3)_2Cl]_2C_2H$
weifsen Niederschlag, der aus Salzsäure krystallisirt;
krat kleine gelbe Nadeln oder Blätter des *Pikrats* [C
$(CH_3)_2-O-C_6H_2(NO_2)_3]_2C_2H_4$ (Schmelzpunkt 195 bi
aus kochendem Wasser und später aus Alkohol
sind. Durch starkes Kochen der wässerigen Lösung
lendi-dimethyltolylammoncarbonats oder auch de
entsprechenden Bromids entsteht *Aethylendi-methy*
*(Dimethyldi-p-tolyläthylendiamin)* $[C_6H_4(CH_3)-N(CH$
Darstellung trocknet man zweckmäfsig die mit
geschüttelte Carbonatlösung auf dem Wasserba
und erhitzt sie danach während längerer Zeit in
auf 100°. Das erhaltene, bald erstarrende Oel wäs
nach mit Wasser, krystallisirt es aus Alkohol und

aus Benzol um, wodurch man tafel- oder säulenförmige farblose, stark lichtbrechende Krystalle erhält. Auch aus Wasser läfst sich der Körper krystallisiren (in kleinen Nadeln); sein Schmelzpunkt liegt zwischen 79,5 und 80,5°. Von seinen Salzen wurde analysirt : die *Quecksilberchloridverbindung* $[C_6H_4CH_3-N(CH_3)HCl]_2 C_2H_4 . HgCl_2$, welche in derben, bei 190° schmelzenden Nadeln krystallisirt; die *Platinchloridverbindung* $[C_6H_4CH_3-N(CH_3)HCl]_2 C_2H_4 . PtCl_4$, ein orangegelbes, in Wasser fast unlösliches Pulver. — Löst man das Aethylendi-methyltolylamin (1 Mol.) in Jodmethyl (1 Mol.) auf, welches ohne Erwärmen vor sich geht, so erstarrt die Masse nach einigen Stunden zu einem weifsen Aggregat von farblosen Nadeln, die aus kochendem Wasser umkrystallisirt werden können, wonach sie atlasglänzend erscheinen. Sie zersetzen sich bei 100°. Dieselben bestehen aus *Aethylenmethyltolylamin-dimethyltolylammoniumjodid*, $C_6H_4(CH_3)-N(CH_3)C_2H_4-N[C_6H_4CH_3, (CH_3)_2, J]$. — Erhitzt man das oben erwähnte Carbonat des Aethylendi-dimethyltolylamins weiter als zur Bildung des Aethylendi-methyl-p-tolylamins erforderlich ist, so zerfällt dieses unter Entstehung von Dimethyltolylamin und *Triäthylentritolyltriamin* (1). Letzteres findet sich im Rückstand nach dem Ueberdestilliren eines Oels, das wesentlich Dimethyltolylamin enthält. — Auch *Dimethylanilin* wurde der Einwirkung von Aethylenbromür unterworfen und jenes zu dem Zwecke dargestellt durch Erhitzen des, aus reinem Trimethylphenylammonjodid mit Bleihydroxyd abgeschiedenen Trimethylphenylammonhydroxyds. Zur Reaction des Bromürs mit dem substituirten Anilin verfuhren Sie so, dafs Sie gleiche Mol. derselben auf einem Wasserbad 60 Stunden lang erhitzten, die sich hiernach neben einer dunkelblauen Flüssigkeit vorfindenden Krystalle von letzterer getrennt mit Aether wuschen sowie aus Alkohol mehrfach umkrystallisirten. Diese bestehen aus *Aethylendiphenyldimethylammoniumbromid* $[(C_6H_5, (CH_3)_2, Br)N]_2C_2H_4$; sie erscheinen in farblosen harten Prismen oder zarten Nadeln, die an feuchter Luft zerfliefslich sind, in Alkohol sich schwierig,

(1) JB. f. 1878, 698.

in Aether kaum lösen und bei 200°, wahrscheinlich unter Zersetzung, sich verflüchtigen. Durch Kochen mit Bleihydroxyd entsteht daraus (resp. aus dem unten beschriebenen Chlorid) *Aethylendi-phenyldimethylammonhydroxyd* $[(C_6H_5, (CH_3)_2, OH)N]_2$ $C_2H_4$, eine durch Verdampfen der wässerigen Lösung als braunes, langsam erstarrendes Oel zu erhaltende Verbindung. Das *Aethylendi-phenyldimethylammoncarbonat*, welches durch Kochen der Lösung des sogleich zu beschreibenden Chlorids mit Silbercarbonat sich bildet, wurde nicht analysirt; es erleidet schon beim Siedepunkte seiner Lösung Zersetzung, wahrscheinlich unter Auftreten von Dimethylanilin. Das *Chlorid* $[(C_6H_5(CH_3)_2, Cl)N]_2C_2H_4$ soll aus der *Quecksilberchloridverbindung* $[(C_6H_5(CH_3)_2ClN)_2C_2H_4]_2 . (HgCl_2)_3$ dargestellt werden und diese wieder aus ersterem; also folglich das Chlorid wohl zunächst aus dem oben beschriebenen Hydroxyd. Es krystallisirt aus Alkohol in derben farblosen, in Wasser zerfließlichen Prismen, während das Quecksilbersalz farblose große Nadeln bildet, die in heißem Wasser ziemlich schwer löslich sind und unter Blaufärbung (Zersetzung) zwischen 174 und 175° schmelzen. Das *Platinsalz* $[(C_6H_5, (CH_3)_2, Cl)N]_2C_2H_4 . PtCl_4$ erscheint aus Wasser, worin es sich schwer löst, in derben rothbraunen Krystallen. Das *Jodid* $[(C_6H_5, (CH_3)_2, J)N]_2C_2H_4$ (aus dem Hydroxyd mit Jodwasserstoffsäure) läßt sich zweckmäßig aus Alkohol, da es in Wasser sehr leicht löslich ist, krystallisiren; es zeigt große farblose, in Aether unlösliche Blätter. Durch Kalilauge nicht, aber durch ein Gemisch der gesättigten Lauge mit festem Kalihydrat zersetzt es sich bei anhaltendem Kochen. Das *Pyrochromat*, $[(C_6H_5(CH_3)_2\overset{\shortparallel}{N})_2C_2H_4]Cr_2O_7$, krystallisirt aus einer nicht zu verdünnten, mittelst Kaliumpyrochromat und dem Chlorid erhaltenen Lösung in langen ziegelrothen Nadeln oder derben Krystallen, die von heißem Wasser leicht aufgenommen werden (in kaltem Wasser löst ein Thl. sich zu 75 Thln.); im Schmelzröhrchen schmilzt es bei 190° und zersetzt sich bei 192°. Das Pikrat $[(C_6H_5(CH_3)_2\overset{\shortparallel}{N})_2C_2H_4]=[C_6H_2(NO_2)_3O]_2$ endlich, welches man durch anhaltendes Kochen von überschüssiger Lösung des

Chloride mit Kaliumpikratlösung oder mittelst unzureichender Pikrinsäurelösung aus dem Hydroxyd der Ammonbase (durch Erwärmen) erhält, zeigt gelbe feine, aus Alkohol, worin es schwer löslich ist, zu reinigende Nadeln; es schmilzt ohne Zersetzung bei 124°.

Hintze (1) machte folgende Mittheilungen über die Krystallform des *p-Phenylendiamins*. Das Krystallsystem ist monosymmetrisch, das Axenverhältniſs a : b : c = 1,3772 : 1 : 1,3624, $\alpha$ = 67°02′. Von Flächen zeigten sich (001) 0P, ∞P (110) und + P∞ ($\bar{1}$01). Die Normalwinkel waren (001) : (110) = 76°01′, (001) : ($\bar{1}$01) = 56°01′ und ($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$10) = 70°16′.

Zufolge O. Jacobsen (2) kommt dem von Wroblewsky (3) als (1, 2, 4) *o-Xylidin* beschriebenen Körper dieser Name nicht zu und enthält derselbe jene Base nicht einmal als wesentlichen Bestandtheil. Die am gleichen Orte von Wroblewsky angegebene Methode zur Abscheidung des *o-Xylols* aus dem *Rohxylol* führt nicht zum Ziele. Das wahre (1, 2, 4) o-Xylidin stellte Jacobsen in folgender Weise aus dem nach Seiner (4) Methode gewonnenen o-Xylol dar. Durch langsames Eintragen von reinem o-Xylol in 8 bis 10 Thle. gekühlte rauchende Salpetersäure, Fällen mit Wasser, Aufnehmen in Aether, Schütteln dieser Lösung mit einer concentrirten Ammoniumcarbonatlösung, Entfernen eines dabei ausfallenden goldgelben, noch zu untersuchenden, festen Ammoniumsalzes, Verjagen des Aethers und Destillation des Rückstandes mit Wasserdampf gewinnt man *Mononitro-o-xylol*, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(CH_3)_{[2]}(NO_2)_{[4]}$, als gelbliches, schwach nach Nitrobenzol riechendes, in der Kälte krystallinisch erstarrendes Oel. Zur gänzlichen Reinigung preſst man die erstarrte Masse ab und krystallisirt sie aus wenig Alkohol um. Die so erhaltenen langen spröden, glasglänzenden, hellgelben, bei 29° schmelzenden Prismen lösen sich nicht sehr leicht in eiskaltem Alkohol, in allen Verhältnissen dagegen in solchem, der mehr als 29° warm ist. Dieses

(1) Ber. 1884, 397. — (2) Ber. 1884, 159. — (3) JB. f. 1879, 439; f. 1881, 466. — (4) JB. f. 1878, 385 f.

Nitroxylol siedet unter gewöhnlichem Luftdruck mit schwacher Zersetzung bei 258°, unter 580 mm Druck aber unzersetzt bei 248° (Quecksilberfaden ganz eintauchend) und zeigt bei 30° verglichen mit Wasser von gleicher Temperatur das spec. Gewicht 1,139. Aufser diesem Nitroproducte entstand keins in nennenswerther Menge. Die Reduction des (1, 2, 4) Nitro-o-Xylols zu (1, 2, 4) *o-Xylidin* gelingt sowohl mit Essigsäure und Eisen, wie mit Zinn und Salzsäure, ohne dafs im letzteren Falle ein Chlorxylidin entsteht. Das mit Wasserdampf als farbloses Oel destillirende Product erstarrt beim Erkalten zu einer bei 49° schmelzenden, bei 226° siedenden Krystallmasse vom spec. Gewicht 1,0755 bei 17,5°. Kaltes Wasser löst den Körper wenig, heifses viel leichter, Alkohol sowie Aether sehr leicht, Petroleumäther ziemlich leicht. Er wird in durchsichtigen rautenförmigen Tafeln bis grofsen wohlausgebildeten monoklinen Krystallen erhalten. In wässeriger Lösung giebt er mit Chlorkalk keine Färbung. Fichtenholz wird von den Lösungen seiner Salze stark gelb gefärbt. Das *Chlorhydrat* (+ $H_2O$) wird aus salzsäurehaltigem Wasser in langen, sehr dünnen Prismen gewonnen. Dasselbe ist leicht in Wasser, schwer in Salzsäure löslich. Es verflüchtigt sich schon nahe über 100° theilweise und läfst sich bei höherer Temperatur sublimiren. Das durch mehrstündiges Erhitzen der Base mit Eisessig oder durch Erwärmen mit Eisessig und Acetylchlorid entstehende *Acetxylid*, $C_8H_9NH(C_2H_3O)$, krystallisirt aus weingeisthaltigem warmem Wasser in langen dünnen glasglänzenden, bei 99° schmelzenden Prismen. Alkohol löst es sehr leicht, kaltes Wasser sehr schwer, heifses in erheblicher Menge. — Dafs das besprochene Xylidin thatsächlich das (1, 2, 4) o-Derivat war, ergab sich durch Behandlung der Base mit verdünnter Schwefelsäure und salpetrigs. Kalium sowie Destillation im Dampfstrom. Das erhaltene Xylenol erwies sich nämlich als identisch mit dem von Demselben (1) aus o-Xylolsulfosäure gewonnenen (1, 2, 4) o-Xylenol

(1) JB. f. 1878, 578.

(Schmelzpunkt 62,5° (1) und Siedepunkt 225°). — Dafs das obige *Nitro-o-xylol* das (1, 2, 4) Derivat war, ergab sich aus der Oxydation desselben zu *Nitro-o-toluylsäuren* (2).

E. Nölting und Forel (3) haben die *Xylidine* einer Untersuchung unterzogen. Bei der Nitrirung des reinen *o-Xylols* mit der theoretischen Menge in Schwefelsäure gelöster Salpetersäure entsteht aufser dem von Jacobsen (4) erhaltenen *Mononitro-o-xylol* ($CH_3 : CH_3 : NO_2 = 1:2:4$) vom Schmelzpunkt 29° und Siedepunkt 258°, welches bei der Reduction ein krystallisirendes o-Xylidin (4) liefert, ein flüssiges Isomeres vom Siedepunkt 250°. Zur annähernden Trennung der beiden Körper führt die fractionirte Destillation. Durch Reduction mit Eisen und Essigsäure geht die letztere Verbindung in ein neues flüssiges *oXylidin* über. Um dieses rein zu gewinnen, verwandelt man es in Acetxylilid, krystallisirt, fractionirt und verseift. Die Constitution des neuen o-Xylidins ist $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(CH_3)_{[2]}(NH_2)_{[3]}$. Dasselbe siedet bei 223° und besitzt bei 15° ein spec. Gewicht von 0,991. Sein *Acetylderivat* schmilzt bei 134°. Das entsprechende Diazoderivat liefert mit Wasser gekocht das *o-Xylenol* $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(CH_3)_{[2]}(OH)_{[3]}$, welches schöne weifse, bei 73° schmelzende, mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Nadeln bildet. Das durch Oxydation des neuen o-Xylidins mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure erhaltene *o-Xylochinon*, $C_6H_2(CH_3)_{[1]}(CH_3)_{[2]}O_{2[3\ u.\ 6]}$, welches prächtige gelbe, bei 55° schmelzende Nadeln vorstellt, ergiebt bei der Reduction ein bei 221° unter Zersetzung schmelzendes *o-Xylohydrochinon*, $C_6H_2(CH_3)_{[1]}(CH_3)_{[2]}(OH)_{[3]}(OH)_{[6]}$. Bei der gemeinschaftlichen Oxydation mit *p-Toluidin* durch Arsensäure ergiebt das neue o-Xylidin kein *Rosanilin*. — Aus symmetrischem *m-Xylidin*, $C_6H_3(CH_3)_{2[1\ u.\ 3]}(NH_2)_{[5]}$, erhielten Dieselben durch Oxydation das *m-Xylochinon*, $C_6H_2(CH_3)_{2[1\ u.\ 3]}O_{2[5\ u.\ 2]}$, in schönen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt

(1) Der Schmelzpunkt ist nach der jetzigen Angabe nicht 61°, wie früher angegeben, sondern 62,5°. — (2) Dieser JB. : aromatische Säuren (Nitro-o-toluylsäuren, Jacobsen). — (3) Bull. soc. chim. [2] 42, 332 (Ausz.). — (4) Siehe die vorige Abhandlung.

73°. Das zugehörige *m-Xylohydrochinon* bildet weiſse, bei 149° schmelzende Nadeln. Das bei 68° schmelzende entsprechende *m-Xylenol* gleicht seinen festen Isomeren. — *p-Xylidin* ergiebt bei der Oxydation das von Nietzky (1) aus p-Xylylendiamin gewonnene *p-Xylochinon*, $C_6H_2(CH_3)_{2[1 u. 4]}O_{2[2 u. 5]}$, vom Schmelzpunkt 123° (Nietzki gab 125° an). — Dieselben stellten ferner aus den beiden o-, dem p-, dem gewöhnlichen (1, 3, 4) und dem symmetrischen m-Xylidin (1, 3, 5) *Amidoazoxylole* dar, deren Eigenschaften und Constitution Sie erforschten. Es waren dies die Verbindungen : $C_6H_3(CH_3)_{2[1 u. 2]}N_{[3]}=N_{[6]}C_6H_2(CH_3)_{2[1 u. 2]}NH_{2[3]}$ vom Schmelzpunkt 110,5°, $C_6H_3(CH_3)_{2[1 u. 2]}N_{[4]}=N_{[3 od. 5]}C_6H_2(CH_3)_{2[1 u. 2]}NH_{2[4]}$ vom Schmelzpunkt 179°, $C_6H_3(CH_3)_{2[1 u. 3]}N_{[4]}=N_{[5]}C_6H_2(CH_3)_{2[1 u. 3]}NH_{2[4]}$ vom Schmelzpunkt 78°, $C_6H_3(CH_3)_{2[1 u. 3]}N_{[5]}=N_{[2]}C_6H_2(CH_3)_{2[1 u. 3]}NH_{2[5]}$ vom Schmelzpunkt 95°, $C_6H_3(CH_3)_{2[1 u. 4]}N_{[2]}=N_{[5]}C_6H_2(CH_3)_{2[1 u. 4]}NH_{2[2]}$ vom Schmelzpunkt 150° und $C_6H_3(CH_3)_{2[1 u. 3]}N_{[4]}=N_{[5]}C_6H_2(CH_3)_{2[1 u. 4]}NH_{2[2]}$ vom Schmelzp. 110 bis 111°. Die zuletzt angeführte Verbindung ist mit Nietzky's (2) Amidoazoxylol (Schmelzp. 115°) aus Handels-Xylidin identisch. — Dieselben (3) erhielten durch Nitriren des *m-Xylols* mit Salpetersäure und Schwefelsäure neben dem gewöhnlichen *Mononitro-m-xylol*, $C_6H_3(CH_3)_{2[1 u. 3]}(NO_2)_{[4]}$, ein *Isomeres* von der Constitution (1, 3, 2). Die Isolirung des letzteren gelingt durch fortgesetztes fractionirtes Destilliren. Das neue Nitroxylol findet sich vorwiegend in den von 222 bis 227° übergehenden Antheilen. In reinem Zustande siedet dasselbe bei 225°. Bei der Reduction liefert es ein *m-Xylidin*, $C_6H_3(CH_3)_{2[1 u. 3]}(NH_2)_{[2]}$, dessen *Acetylderivat* bei 176° schmilzt. Das Xylidin siedet bei 214,5° und ist identisch mit dem von Schmitz (4) aus β-Amidomesitylensäure, $C_6H_2(CH_3)_{2[1 u. 3]}(COOH)_{[5]}(NH_2)_{[2]}$, erhaltenen *β-m-Xylidin*.

H. Paucksch (5) stellte Derivate der *Amidoäthylbenzole* (6) dar, und zwar von *o-* und *p-Amidoäthylbenzol*, welche

(1) JB. f. 1880, 545. — (2) Daselbst S. 544. — (3) Bull. soc. chim. [2] 42, 338 (Ausz.). — (4) JB. f. 1878, 796. — (5) Ber. 1884, 767. — (6) Beilstein und Kuhlberg, JB. f. 1869, 414; f. 1870, 524; A. W. Hofmann, JB. f. 1874, 721; G. Bens, JB. f. 1882, 588.

Er nach dem von Beilstein und Kuhlberg (1) angegebenen Verfahren mit einigen Modificationen bereitete. Anstatt nämlich wie Diese die durch fractionirte Destillation getrennten Nitroäthylbenzole, amidirte Er direct das Gemisch der Nitrokörper, führte das Basengemisch in die *Acetylverbindungen* über und krystallisirte diese aus Wasser um. Die *p-Verbindung* (*α-Acetoxylid*) (1) krystallisirt zuerst aus und zwar in glänzenden Blättchen, die nach drei- bis viermaligem Umkrystallisiren den richtigen Schmelzpunkt von 94° zeigen. Für das in Wasser viel leichter lösliche *Acetyl-o-amidoäthylbenzol* (*β-Acetoxylid*) (1) fand Paucksch den Schmelzpunkt 110 bis 112°. Die aus den Acetylverbindungen erhaltenen Basen haben nach Demselben die von Beilstein und Kuhlberg angegebenen Siedepunkte, nämlich von 213 bis 214° für das p-Amidoäthylbenzol (*α-Xylidin*) (1) und 210 bis 211° für das o-Derivat (*β-Xylidin*) (1). Die *Thioharnstoffe*, $C_{17}H_{20}N_2S$, der beiden Basen lassen sich leicht durch 24stündiges Erhitzen gleicher Moleküle Base und Schwefelkohlenstoff mit wenig Aetzkali darstellen. Während die p-Base dabei nur den Harnstoff giebt, liefert die o-Base als secundäres Product Senföl. Der Thioharnstoff aus p-Amidoäthylbenzol (*Di-p-äthylphenylthioharnstoff, Di-p-phenäthylthioharnstoff* von Mainzer) (2) bildet perlmutterglänzende, schwer in kaltem, leicht in siedendem Alkohol lösliche Blättchen, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren constant bei 144 bis 145° schmelzen. Der Thioharnstoff der o-Verbindung erscheint aus heiſs gesättigter Alkohollösung beim Erkalten in bei 141 bis 142° schmelzenden weiſsen Nadeln. Das bei der Darstellung dieses Harnstoffes secundär auftretende *Senföl* ist eine farblose, nur schwach riechende Flüssigkeit, die nicht unzersetzt destillirt und sich unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff dunkelbraun färbt. Mit Anilin erhitzt liefert dasselbe einen aus Alkohol in glänzenden Blättchen krystallisirenden Harnstoff vom Schmelzpunkt 148°. Beim Eintragen des *Acetyl-p-amidoäthylbenzols* in

(1) JB. f. 1869, 415. — (2) Vgl. K. Mainzer, Di-p-phenyläthylthioharnstoff (Di-p-äthylphenylthioharnstoff) JB. f. 1883, 498.

auf — 12° abgekühlte Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,45 entsteht ein *Dinitroacetyl-p-amidoäthylbenzol*, $C_6H_2(C_2H_5, NH C_2H_3O, NO_2, NO_2)$, welches durch Eingießsen in Wasser von 0° und mehrmaliges Umkrystallisiren der Fällung aus Alkohol gereinigt wird. Es stellt alsdann schwach gelbe, kreuzförmig gelagerte, bei 180 bis 182° schmelzende Nadeln vor, die sich leicht in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol und Aether lösen. Bei kurzem Erhitzen der Verbindung mit concentrirter Salzsäure scheidet sich *Dinitro-p-amidoäthylbenzol*, $C_6H_2(C_2H_5)(NH_2)(NO_2)_2$, welches keine *Salze* mehr bildet, aus. Dasselbe löst sich leicht in Benzol und Chloroform, schwerer in Aether und Alkohol, aus welchem letzteren es in sehr schönen, dunkelorangegelben, bei 134 bis 135° schmelzenden Prismen krystallisirt. Das Reductionsproduct der Dinitroacetverbindung konnte seither nicht isolirt werden. *Mononitroacetyl-p-amidoäthylbenzol*, $C_6H_3(C_2H_5, NHC_2H_3O, NO_2)$, entsteht beim langsamen Eintropfen rauchender Salpetersäure in eine stark gekühlte Lösung des Acetyl-p-amidoäthylbenzols in Eisessig und wird durch Eiswasser als citronengelber, allmählich erstarrender Körper gefällt. Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Alkohol und Aether lösen ihn sehr leicht; aus Ligroïn, wovon er schwerer aufgenommen wird, erscheint derselbe in prachtvollen, hellgelben, langen, seideglänzenden Nadeln, die nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 45 bis 47° schmelzen. Das aus der Acetverbindung durch Erhitzen mit starker Salzsäure entstehende *Mononitro-p-amidoäthylbenzol*, $C_6H_3(C_2H_5, NH_2, NO_2)$, bildet Salze, die schon durch Wasser leicht in Base und Säure zerlegt werden. Jene scheidet sich dann als gelbrothe, kleine Krystalle aus, die sich sehr leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Alkohol und Aether, schwerer in Ligroïn lösen und nach dem Umkrystallisiren aus letzterem gelbrothe, bei 45 bis 47° schmelzende Prismen bilden. — K. Mainzer (1) machte zu vorstehender Abhandlung einige kritische Bemerkungen, auf die hiermit verwiesen sei.

(1) Ber. 1884, 1160.

H. Paucksch (1) machte weitere (2) Mittheilungen über Derivate der *Amidoäthylbenzole*. Das früher beschriebene *Acetyl-o-amidoäthylbenzol* krystallisirt in sehr feinen, filzartigen Nadeln. Die Zerlegung der Acetylverbindungen geht durch kochende starke Salzsäure sehr leicht vor sich. Aus concentrirter, mit Salzsäure gesättigter Lösung scheidet sich das *Chlorhydrat* des *p-Amidoäthylbenzols* in grofsen Tafeln, das der *o-Base* in feinen weifsen Nadeln aus. p-Amidoäthylbenzol giebt bei der Oxydation mit Quecksilberchlorid oder Arsensäure keinen Farbstoff, die o-Verbindung eine schmutzig violette Färbung. Erstere Base erstarrt zwischen — 8 und — 10° (Schmelzpunkt — 5°), letztere nicht. Die Benzoylverbindungen der beiden Basen zeigen fast die gleichen Löslichkeitsverhältnisse; sie entstehen beim Erhitzen der Basen mit berechneten Mengen Benzoylchlorid auf dem Wasserbade. *Benzoyl-o-amidoäthylbenzol*, $C_6H_4(C_2H_5)NHC_7H_5O$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen, glänzenden, bei 147° schmelzenden Blättchen. *Benzoyl-p-amidoäthylbenzol* bildet breite, lange, bei 151° schmelzende Nadeln. Es löst sich etwas schwerer in Alkohol als die o-Verbindung. — Erhitzt man *Di-o-phenäthylthioharnstoff* (2) mit Phosphorsäurelösung und beobachtet vor der Destillation des entstandenen *o-Phenäthylsenföles*, $C_9H_9NS$, die von Mainzer (3) für die Darstellung des p-Senföls gegebene Vorsichtsmafsregel, nicht mit Wasser, sondern mit Salzsäure zu verdünnen, so resultirt die Verbindung als eine farblose, unter partieller Zersetzung bei 240 bis 245° siedende Flüssigkeit. Wird Acetyl-o-amidoäthylbenzol auf dem Sandbade mit viel überschüssiger concentrirter Schwefelsäure erhitzt, bis Alkali keine Fällung mehr erzeugt, und setzt man nun etwa $^2/_3$ Vol. Wasser zu, so erstarrt das Ganze sofort zu einem Krystallbrei, der nach dem Waschen mit Wasser beim Umkrystallisiren aus solchem die *o-Amidoäthylbenzolmonosulfosäure*, $C_8H_{11}NSO_3$, in weifsen Nadeln ergiebt. Die *Salze* zeigen wenig Charakteristi-

(1) Ber. 1884, 2800. — (2) Siehe die vorige Abhandlung. — (3) JB. f. 1883, 493.

sches. Das *Kupfer-* und *Silbersalz* sind amorphe Niederschläge, die *Alkalisalze* kaum in fester Form zu erhalten. Das *Baryumsalz* erhält man in schönen, prismatischen, wasserhaltigen Krystallen bei Zusatz von etwa 4 Vol. Alkohol zur syrupdicken Lösung des Salzes. Bei der Einwirkung von salpetrigs. Kalium auf ein Gemisch der Sulfosäure mit Dimethylanilin resultirt ein dunkelorangegelber Farbstoff in feinen Krystallflittern, mit Diäthylanilin ein amorpher Farbstoff. — Sehr leicht entsteht *Di-p-phenäthylharnstoff (Di-p-äthylphenylharnstoff)*, $CO(NHC_6H_4C_2H_5)_2$, beim Uebergiefsen des p-Amidoäthylbenzols mit einer überschüssigen Lösung von Phosgen in Benzol. Er wird durch Ausziehen des sich bildenden Krystallbrei's mit kochendem Wasser vom beigemengten salzs. Salze der Base befreit und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die resultirenden schönen, langen, durchsichtigen Nadeln schmelzen bei 217°. *Di-p-phenäthylguanidin*, $CNH(C_6H_4C_2H_5NH)_2$, wird beim Erhitzen einer alkoholisch-ammoniakalischen Lösung von Di-p-phenäthylthioharnstoff mit viel Bleioxyd auf dem Wasserbade gebildet. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt der Körper in grofsen, bei 137 bis 138° schmelzenden Tafeln, die Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff sehr leicht lösen. Concentrirte Salzsäure löst das Guanidin ziemlich leicht; Platinchlorid fällt alsdann das *Chloroplatinat*, $C_{34}H_{42}N_6 . 2 HCl . PtCl_4$, als öligen, bald erstarrenden Niederschlag, der aus sehr verdünntem Alkohol in schönen glänzenden Blättern krystallisirt. — Durch Behandlung von *p-Amidoäthylbenzol* (4 Mol.) mit Dichloressigsäure (1 Mol.) in warmer Alkohollösung bis die Masse zähflüssig und tiefroth wird, sowie Auskochen mit Wasser und wiederholtes Umkrystallisiren des Rückstandes aus heifsem Alkohol resultirten anfangs undeutliche rothgelbe Krystalle, später goldgelbe Blättchen von ähnlichem Aussehen wie die des p-Tolyl-p-methylimesatins (1). Neben den Blättchen entstand ein von denselben durch Umkrystallisiren aus Alkohol nicht trennbarer, farbloser, in Alkohol löslicher, in Wasser und kochender Salzsäure un-

(1) Vgl. P. J. Meyer, JB. f. 1883, 1034.

löslicher, bei etwa 220 bis 225° sublimirender Körper. Dafs das *p-Phenäthyl-p-äthylimesatin* thatsächlich entstanden war, ergab sich daraus, dafs die Blättchen sich bei kurzem Erhitzen mit Salzsäure unter Bildung von *Aethylisatin* und Zurücklassung jenes farblosen Körpers lösten. Das Imesatin entstand nur bei zwei unter sechs Versuchen, die Bedingungen seiner Bildung sind noch festzustellen.

E. Nölting und O. Kohn (1) stellten ein neues Cumidin: *Amidotrimethylbenzol*, $C_6H_2(NH_2)(CH_3)_3$, dar, indem Sie das Chlorhydrat des symmetrischen *m-Xylidins*, $C_6H_3(CH_3)_{2[1 u. 3]}(NH_2)_{[5]}$, mit Methylalkohol auf 300° erhitzten. Dieses *Isocumidin* stammt wahrscheinlich vom Hemellithol (2) ab. Es schmilzt bei 69° und destillirt bei 245°.

E. Nölting und Baumann (3) unterzogen Derivate des krystallisirten *Cumidins* (4) *(Pseudocumidins)* einer Untersuchung. Das *Amidoazopseudocumol* schmilzt bei 138° und liefert bei der Reduction ein o-Diamin, es hat somit die Constitution $C_6H_2(CH_3)_{3[1, 2, 4]}N_{[5]}=N_{[3]}C_6H(CH_3)_{3[1, 2, 4]}(NH_2)_{[5]}$. Das *Pseudocumenol*, $C_6H_2(CH_3)_3(OH)$, verbindet sich leicht mit Diazoderivaten. *Salze. Pseudocumidin* liefert beim Erhitzen mit Methylalkohol im geschlossenen Rohre auf 300° ein *Tetramethylamidobenzol*, $C_6H(CH_3)_4NH_2$, vom Siedepunkt 250° (ungefähr), dessen *Acetylderivat* bei 210° schmilzt. *Salze. Mesidin* ergiebt bei gleicher Behandlung dieselbe Base. Jenes Tetramethylamidobenzol mufs demnach die Constitution $C_6H(CH_3)_{4[1, 3, 4, 5]}(NH_2)_{[2]}$ haben.

E. Fröhlich (5) berichtete über Derivate des *Pseudocumidins*. Eine *Sulfosäure* konnte nicht erhalten werden. Durch Erhitzen gleicher Theile der Base und Phtalsäureanhydrid unter Rückflufs entsteht unter Wasserabspaltung *Phtalpseudocumid*, $C_6H_2(CH_3)_3N(C_8H_4O_2)$, das sich beim Vermischen der erkalteten Schmelze mit etwa 1 Vol. Alkohol sofort in rhombischen Krystallen ausscheidet.

(1) Bull. soc. chim. [2] **42**, 340 (Ausz.). — (2) JB. f. 1882, 414. — (3) Bull. soc. chim. [2] **42**, 335 (Ausz.). — (4) JB. f. 1882, 542. — (5) Ber. 1884, 1801, 2673.

Diese sind nach dem Waschen mit Alkohol fast rein. Zur völligen Reinigung krystallisirt man sie noch ein- bis zweimal aus heifsem Eisessig um. Das Phtalpseudocumid schmilzt bei 148° und siedet höher als Quecksilber ohne Zersetzung. Es löst sich nicht in Wasser, schwer in Alkohol und Aether, leicht in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol und warmem Eisessig. Erhitzt man Phtalpseudocumid (75 g) mit Benzoylchlorid (40 g) und Chlorzinkpulver (einige Gramme) auf 175 bis 180°, so bildet sich *Phtalbenzopseudocumid*, $C_6H_5CO-C_6H(CH_3)_3-N(C_8H_4O_2)$. Man fügt zweckmäſsig nach je zweistündigem Erhitzen wieder etwas Chlorzink zu und setzt die Reaction 8 Stunden hindurch fort. Aus der dunklen Schmelze liefert zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren aus Eisessig unter Zusatz von Thierkohle den reinen Körper in farblosen, bei 181° schmelzenden Rhomboëdern. Die Verbindung ist nicht in Wasser, schwer in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff, leicht in heifsem Eisessig löslich. In kleinen Mengen kann sie unzersetzt destillirt werden, beim langsamen Destilliren tritt völlige Zersetzung ein. Mit alkoholischer Kalilauge erhitzt geht sie zunächst in *Phtalbenzopseudocumidsäure*, $C_6H_4(COOH)CO-NHC_6H(CH_3)_3-C_6H_5CO$, über, wozu $^1/_4$ Stunde hinreicht. Um diese in *Benzopseudocumidin*, $C_6H_5CO-C_6H(CH_3)_3NH_2$, überzuführen, ist mindestens 24stündiges weiteres Erhitzen auf 100° und im geschlossenen Rohre erforderlich. Aus dem Reactionsproducte scheidet Wasser die neue Base krystallinisch ab. Viel glatter verseift concentrirte Salzsäure bei 4stündigem Erhitzen auf 140 bis 150° und concentrirte Schwefelsäure beim einfachen Erhitzen bis auf 160° das Phtalbenzopseudocumid. Das Benzopseudocumidin ist in Wasser fast nicht, in Ligroïn schwer, in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Bei 130° schmilzt es; oberhalb des Siedepunktes des Quecksilbers destillirt es unzersetzt. Mit Wasserdämpfen geht es nicht über. Die *Salze* krystallisiren sehr schön. Das *Chloroplatinat*, $(C_{16}H_{17}NO\,.\,HCl)_2\,.\,PtCl_4$, bildet schöne orangegelbe Nadeln. Die *Benzoylverbindung*, $C_6H_5CO-C_6H(CH_3)_3-NH(C_6H_5CO)$, entsteht bei kurzem Erwärmen von Benzopseudocumidin und Benzoylchlorid in molekularen

Mengen. Aus Eisessig zweimal umkrystallisirt stellt sie schöne, farblose, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkte 227° vor. Sie löst sich nicht in Wasser, schwer in Alkohol und Aether, leicht in heifsem Eisessig. Das *Phenol*, $C_6H_5CO-C_6H(CH_3)_3OH$, scheidet sich beim Versetzen von in saurem Wasser aufgeschwemmtem schwefels. Benzopseudocumidin mit berechneten Mengen einer verdünnten Natriumnitritlösung aus der anfangs klaren hellgelben Flüssigkeit in einigen Minuten aus. Am besten läfst man diefs in der Kälte vor sich gehen. Behufs Reingewinnung nimmt man das Phenol mit Aether auf, verdampft diesen, behandelt den Rückstand mit verdünnter Natronlauge und fällt die Lösung mit Salzsäure. Das Phenol wird aus verdünntem Alkohol in farblosen, glänzenden, am Licht gelb werdenden Blättchen erhalten, die bei 187° schmelzen und sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen. Mit Wasserdampf ist der Körper nicht flüchtig. — Eine heifs gesättigte alkoholische Phtalpseudocumidlösung erstarrt nach Zusatz von geringem Ammoniaküberschufs in einigen Minuten zu einem Krystallbrei. Der neue Körper, das *Phtalpseudocumidamid*, $C_6H_4(CONH_2)CO-NHC_6H_2(CH_3)_3$, schmilzt nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol, worin er sehr schwer löslich ist, bei 218° unter Spaltung in Ammoniak und Phtalpseudocumid. Das Amid ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether schwer löslich. Aus Alkohol erscheint es in feinen farblosen Nadeln. Alkoholische Kalilauge spaltet es in Ammoniak und Phtalpseudocumidsäure (S. 724), concentrirte Schwefelsäure in Phtalsäure, Ammoniak und Pseudocumidin. Auch Phtalpseudocumid wird durch concentrirte Schwefelsäure gespalten und zwar in Phtalsäure und Pseudocumidin. Eine Sulfosäure des letzteren entsteht dabei nicht. Alkylirte Ammoniake wirken dem Ammoniak analog auf Phtalpseudocumid ein. Das unter Anwendung von *Monomethylamin* entstehende *Methylphtalpseudocumidamid*, $C_6H_4(CONHCH_3)CO-NHC_6H_2(CH_3)_3$, verhält sich dem vorigen Körper analog. Die aus heifsem Alkohol resultirenden feinen verfilzten Nadeln lösen sich nicht in Wasser, schwer in Alkohol und Aether. Bei 215° schmilzt die Verbindung unter Zersetzung.

Concentrirte Schwefelsäure spaltet sie in die Componenten. *Allylphtalpseudocumidamid*, $C_6H_4(CONHC_3H_5)CO-NHC_6H_2(CH_3)_3$, verhält sich den beiden vorigen Substanzen ähnlich. Aus Alkohol, in dem es leichter als jene löslich ist, krystallisirt es in rosettenförmig gruppirten, seideglänzenden Nadeln, die bei 179° unter Zersetzung schmelzen und mit Schwefelsäure Pseudocumidin liefern. *Di-* und *Trimethylamin*, sowie die entsprechenden *Homologen* und die *aromatischen Amine* reagiren mit Phtalpseudocumid nicht. — *Phtalpseudocumidsäure*, $C_6H_4(COOH)CONHC_6H_2(CH_3)_3$, entsteht in theoretischer Ausbeute bei $^1/_2$-stündigem Erhitzen von Phtalpseudocumid mit alkoholischem Kali unter Rückflufs. Verdampft man den Alkohol, verdünnt mit Wasser und setzt Salzsäure zu, so fällt die neue Säure als voluminöser Niederschlag aus. Man kocht diesen mehrere Male mit Wasser aus und krystallisirt wiederholt aus verdünntem Alkohol um. Die resultirenden schönen farblosen Nadeln schmelzen bei 179° unter Zersetzung in Wasser und Phtalpseudocumid. Die Säure löst sich nicht in Wasser, schwer in Aether und Schwefelkohlenstoff, leicht in Alkohol, Chloroform und Eisessig. Die *Salze* sind bis auf das *Blei-*, *Silber-*, *Quecksilber-* und *Kupfersalz* in Wasser leicht löslich. Das *Ammoniumsalz* dissociirt schon bei Wasserbadtemperatur unter Rückbildung von Phtalpseudocumid. Durch längeres Erhitzen mit alkoholischem Kali und durch concentrirte Schwefelsäure wird die Säure in Phtalsäure und Pseudocumidin gespalten. — Um die *Phtalbenzopseudocumidsäure* (siehe oben) zu isoliren, dampft man die durch kurze Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Phtalbenzopseudocumid erhaltene Reactionsflüssigkeit stark ein, wobei sich das Kaliumsalz der Säure als Oel abscheidet. In diesem Zustande läfst es sich mit Wasser ohne grofse Verluste waschen. Nach längerer Zeit erstarrt es krystallinisch und ist alsdann in Wasser sehr leicht löslich. Säuren fällen aus der Lösung die Phtalbenzopseudocumidsäure, die sehr leicht veränderlich ist und bei deren Darstellung daher die gröfste Sorgfalt anzuwenden ist. Es mufs nämlich die gefällte Säure vor dem Umkrystallisiren aus Alkohol durch Waschen mit Wasser von jeder Spur der

benutzten stärkeren Säure befreit werden, sonst zerfällt sie zum Theile. Die farblosen mikroskopischen Nadeln schmelzen bei 195° unter Wasserabgabe. Sie enthalten 1 Mol. Krystallwasser. — Fröhlich stellte ferner weitere *Benzopseudocumidin*derivate dar. Die *Acetylverbindung*, $C_6H_5CO-C_6H(CH_3)_3NH(CH_3CO)$, mit Hülfe von Acetylchlorid leicht zu erhalten, ist in Wasser nicht, in Alkohol, Aether und kaltem Eisessig schwer löslich. Die aus heifsem Eisessig resultirenden grofsen, farblosen, glänzenden Nadeln schmelzen bei 170°. Das *Isonitril* konnte überhaupt nicht, der *Thio-* und der *Oxyharnstoff* nicht krystallisirt erhalten werden. Das *Urethan*, $C_6H_5CO-C_6H(CH_3)_3-NHCOOC_2H_5$, entsteht bei 24stündigem Stehenlassen einer Lösung der Base in absolutem Aether mit der berechneten Menge Chlorkohlensäureäther. Man filtrirt vom ausgeschiedenen salzs. Benzopseudocumidin ab und krystallisirt den ölförmigen Verdunstungsrückstand des Aethers aus verdünntem Alkohol zwei- bis dreimal um. Die so gewonnenen farblosen, seideglänzenden, feinen Nadeln schmelzen bei 105°, sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. *Dimethylbenzopseudocumidinjodmethylat*, $C_6H_5CO-C_6H(CH_3)_3-N(CH_3)_2 . CH_3J$, läfst sich durch mehrstündiges Erhitzen von Benzopseudocumidin (1 Mol.) mit Jodmethyl (3 Mol.) in Methylalkohol-Lösung auf 100° bereiten. Nach Verjagen des Methylalkohols wird mehrmals aus heifsem Wasser umkrystallisirt, wodurch schöne, farblose, breite Prismen gewonnen werden. Diese geben im Vacuum getrocknet Krystallwasser ab und schmelzen alsdann unter Zersetzung bei 187°. — Derselbe liefs ferner Benzoylchlorid auf die *Phtalverbindungen* der drei *Toluidine* einwirken. *Phtal-o-toluid*, $C_6H_4(CH_3)N(C_8H_4O_2)$, durch Zusammenschmelzen berechneter Mengen o-Toluidin und Phtalsäureanhydrid gewonnen, löst sich nicht in Wasser, schwer in Alkohol und Aether, leicht in heifsem Eisessig. Die farblosen Nadeln schmelzen bei 182° und sieden höher als Quecksilber. Bei der Behandlung mit alkoholischem Kali oder Ammoniak liefert es *Phtal-o-toluidsäure*. *Phtal-m-toluid*, der o-Verbindung entsprechend erhalten, zeigt die gleichen Löslichkeitsverhältnisse. Es stellt kleine, farblose, bei 153°

schmelzende Nadeln vor und ist destillirbar. Mit alkoholischem Kali oder Ammoniak giebt es *Phtal-m-toluidsäure.* Bei der Einwirkung von Chlorzink und Benzoylchlorid verharzen diese beiden Phtaltoluide vollständig. *Phtal-p-toluid* (1) (Schmelzpunkt 204°) liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak oder Kali *Phtal-p-toluidsäure.* Mit Benzoylchlorid (45 g) und etwas Chlorzink 6 bis 8 Stunden auf 170 bis 180° erhitzt giebt es (75 g) *Phtalbenzo-p-toluid,* $C_6H_5CO-C_6H_3(CH_3)N(C_8H_4O_2)$. Aus Eisessig krystallisirt ergiebt das Rohproduct farblose schöne Krystalle, die bei 150° zu sintern beginnen, aber erst über 190° völlig schmelzen und mindestens aus zwei Verbindungen bestehen. Um die bei höherer Temperatur schmelzende derselben zu isoliren, krystallisirt man fractionirt aus Alkohol oder Eisessig um. Der schwerer lösliche Theil schmilzt in reinem Zustande bei 202°, löst sich nicht in Wasser, schwer in Alkohol und Aether, leicht in heifsem Eisessig. Aus letzterem erscheint der Körper in schönen tetragonalen Krystallen. Mit alkoholischem Kali liefert er in der Hitze zunächst eine *Phtalbenzo-p-toluidsäure,* später eine gelbe Base. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht aus ihm ebenfalls eine gelbe Base. — Die niedriger schmelzende Substanz scheint jenem bei 202° schmelzenden Phtalbenzo-p-toluid *isomer* zu sein.

Derselbe (2) kommt zu dem Schlusse, dafs die Constitution des *Pseudocumidins* der Formel $C_6H_2(CH_{3[1]}, CH_{3[3]}, CH_{3[4]}, NH_{2[6]})$ entspreche.

A. Francksen (3) stellte *Phenpropylamin* (*Amidopropylbenzol*) nach den Angaben von Louis (4) dar, bestätigte dessen Siedepunkt und bereitete neue Derivate davon. Bei der Darstellung der Base soll man vortheilhafter das Chlorzinkanilin in grofsem Ueberschusse anwenden und das Gemisch auf ca 280° erhitzen. Das *salzs. Salz,* $(C_3H_7)C_6H_4NH_2 . HCl$, wurde entgegen von Louis's Angaben krystallisirt und zwar in Blättern erhalten. Es löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol,

(1) JB. f. 1877, 741 (*p-Tolylphtalimid*). — (2) Ber. 1884, 2678. — (3) Ber. 1884, 1220. — (4) JB. f. 1883, 697.

schwerer in Aether und schmilzt bei 203 bis 204°. Das *Chlorplatinat* bildet kleine, hellgelbliche, glänzende Blättchen. Das *Bromhydrat*, $C_6H_4(C_3H_7)NH_2 . HBr$, erscheint in schönen, weifsen, glänzenden, in Wasser und Alkohol leicht löslichen, bei 213° schmelzenden Blättchen. Das *Jodhydrat*, $C_6H_4(C_3H_7)NH_2 . HJ$, bildet weifse, bald braunwerdende Blättchen, die Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht lösen. — *Diphenpropylthioharnstoff*, $CS(NHC_6H_4C_3H_7)_2$, entsteht durch mehrtägiges Erhitzen von Phenpropylamin in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff. Der Körper erscheint aus Alkohol in schön weifsen, glänzenden, schwer in kaltem Alkohol, leicht in heifsem Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff löslichen Blättern vom Schmelzpunkt 138°. Dampft man salzs. Phenpropylamin mit Rhodanammonium in wässeriger Lösung ein, so entsteht *Monophenpropylthioharnstoff*, $CS(NH_2, NHC_6H_4C_3H_7)$, der durch Ausziehen des Rückstandes mit heifsem Alkohol und Erkaltenlassen des letzteren in glänzenden weifsen Krystallnädelchen erhalten wird, die in Aether und heifsem Alkohol leicht löslich sind und bei 159° schmelzen. Um *Phenpropylsenföl*, $C_3H_7C_6H_4NCS$, zu bereiten, erhitzt man Diphenpropylthioharnstoff etwa 15 bis 20 Minuten lang mit 3 Thln. syrupöser Phosphorsäure, destillirt sodann mit Wasserdampf und nimmt diese Procedur mit dem übergehenden hellen Oele nochmals vor. Das reine Senföl siedet bei 268°; es löst sich leicht in Alkohol und Aether. Gewöhnlicher Harnstoff liefert bei etwa 14stündigem Erhitzen mit überschüssigem Phenpropylamin auf 150 bis 170° *Diphenpropylharnstoff*, $CO(NHC_6H_4C_3H_7)_2$, der aus Alkohol als voluminöse, weifse, aus büschelig angeordneten Nadeln zusammengesetzte Substanz erhalten wird. Aether löst ihn leicht, der Schmelzpunkt liegt bei 205°. Der Körper entsteht ferner durch Reaction von Chlorkohlenoxyd auf Phenpropylamin in Benzollösung, sowie in beschränkter Menge aus Kaliumisocyanat und salzs. oder schwefels. Phenpropylamin. *Monophenpropylharnstoff*, $CO(NH_2, NHC_6H_4C_3H_7)$, entsteht beim Erwärmen von salzs. Phenpropylamin mit Kaliumisocyanat in wässeriger Lösung. Die durch Abschöpfen von einer geringen, obenauf

schwimmenden Oelschicht befreite Lösung liefert beim Abdampfen den Harnstoff, der aus Alkohol in kleinen farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 143° krystallisirt. Er löst sich schwer in kaltem, leicht in warmem Alkohol, fast nicht in Aether und Wasser. — Das aus Diphenpropylthioharnstoff durch Erhitzen in alkoholischer Lösung mit Ammoniak und Bleioxyd entstehende *Diphenpropylguanidin*, $C(NH)(NHC_6H_4C_3H_7)_2$, wird durch viel Wasser aus der warmen Reactionsflüssigkeit in weifsen kleinen Nadeln gefällt, die leicht in warmem Alkohol und Aether löslich sind. Der Schmelzpunkt ist 113°. Das *Chloroplatinat*, $(C_{19}H_{25}N_3 . HCl)_2 . PtCl_4$, resultirt aus alkoholischer Flüssigkeit als gelblichbraunes, anscheinend amorphes Pulver. *Phenyldiphenpropylguanidin*, $C(NC_6H_5)(NHC_6H_4C_3H_7)_2$, gewinnt man durch Erwärmen von Diphenpropylthioharnstoff in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Anilin und Bleioxyd, späteres Abdestilliren des Alkohols und des Anilins (letzteres mit Wasserdampf) als gelbliches, nicht krystallisirendes Harz, welches sich in warmem Alkohol, Aether und Benzol leicht löst. *Triphenpropylguanidin*, $C(NC_6H_4C_3H_7)(NHC_6H_4C_3H_7)_2$, resultirt durch Erwärmen von Diphenpropylthioharnstoff in alkoholischer Lösung mit Phenpropylamin und Bleioxyd. Es krystallisirte nicht. Das *Chloroplatinat*, $(C_{28}H_{35}N_3 . HCl)_2 . PtCl_4$, ist ein bräunliches, anscheinend amorphes, schwer in Alkohol lösliches Pulver. Das Triphenpropylguanidin zeigt im Ganzen dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das Phenyldiphenpropylguanidin. Beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf 190 bis 200° liefert es Diphenpropylthioharnstoff und Phenpropylsenföl. Das durch Erwärmen des Diphenpropylthioharnstoffs mit Benzol und Bleioxyd gebildete *Carbodiphenpropylimid*, $C(NC_6H_4C_3H_7)_2$, krystallisirt aus der Benzollösung in kleinen, farblosen, büschelförmig gruppirten, bei 168° schmelzenden Nädelchen. Das *Chlorhydrat* wird aus der heifsen Benzollösung der Base durch trockenes Salzsäuregas in weifsen Blättchen gefällt. Das Imid geht schon beim Erhitzen mit verdünntem Weingeist auf dem Wasserbade in Diphenpropylharnstoff, beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf 190° in Phenpropylsenföl über. Mit Phenpropylamin ver-

einigt es sich in warmer Benzollösung zu Triphenpropylguanidin. Durch Behandlung des Imides mit Schwefelwasserstoff in heifser Benzol- und Toluollösung Diphenpropylthioharnstoff zu erhalten, schlug fehl. *Phenpropylcyanür*, $C_3H_7C_6H_4CN$, wird durch Erhitzen von Phenpropylsenföl mit Kupferpulver im Kohlensäurestrom auf etwa 220° dargestellt. Der anfangs bemerkbare Geruch nach Isocyanür (Pseudonitril) wich nach längerer Zeit dem Nitrilgeruche. Das Cyanür ist ein farbloses, bald gelblich werdendes, süfslich aromatisch riechendes, bei 227° siedendes Oel. Beim Erhitzen desselben mit Salzsäure auf 200° entsteht *p-Propylbenzoësäure* (Schmelzpunkt 138 bis 139) (1), wonach im *Phenpropylamin* das Alkyl und das Amid in p-Stellung zu einander stehen, was auch Louis (2) erkannt hatte.

A. W. Hofmann (3) gelang es, in den zwischen 250 und 270° siedenden Antheilen des bei der Darstellung des *Pseudocumidins* (4) im Grofsen durch Erhitzen von Methylalkohol mit *salzs. Xylidin* resultirenden Basengemisches ein primäres tetramethylirtes Amidobenzol, $C_6H(CH_3)_4NH_2$, aufzufinden. Um dasselbe rein zu erhalten behandelt man jene Fraction mit Salpetersäure, die zwei Salze, das eine fest, das andere flüssig abscheidet. Ersteres ergiebt nach wiederholtem Umkrystallisiren eine zwischen 250 und 260° siedende, also noch unreine Base. Die von 252 bis 253° übergehenden Antheile derselben lieferten ein schön krystallisirtes *Chlorhydrat*, $C_{10}H_{15}N.HCl$, und ein schönes *Platindoppelsalz*, $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2.PtCl_4$. Das aus dem unten zu beschreibenden Senföl abgeschiedene, völlig reine, ölige *Amidotetramethylbenzol* siedet bei 252 bis 253°, hat bei 24° das spec. Gewicht 0,978, krystallisirt bei 11° und schmilzt wieder bei 14°. Die gut krystallisirenden *Salze* lösen sich leicht in heifsem, schwerer in kaltem Wasser. Eine *tertiäre Verbindung* $C_6H(CH_3)_4N(CH_3)_2$ *(Dimethylamidotetramethylbenzol)* der Base entsteht, wenn man diese mit überschüssigem Jodmethyl und Natriumhydrat in alkoholischer Lösung einige Zeit auf dem

(1) JB. f. 1877, 378. — (2) JB. f. 1883, 698. — (3) Ber. 1884, 1912. — (4) Krystallisirtes Cumidin : JB. f. 1882, 543.

Wasserbade erhitzt. Diese neue Base stellt nach dem Destilliren mit Wasserdampf und Entwässern eine farblose, bei 236 bis 238° siedende Flüssigkeit vor. Das *Platindoppelsalz*, $(C_{12}H_{19}N . HCl)_2 . PtCl_4$, krystallisirt gut. Erwärmt man 1 Thl. Amidotetramethylbenzol mit 1 Thl. Chloroform und 1 Thl. Aetzkali (in alkoholischer Lösung) auf dem Wasserbade, verdünnt später mit Wasser, schüttelt mit Aether aus und läfst den durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure von unveränderter Base befreiten Auszug verdunsten, so hinterbleibt das *Isonitril*, $C_{10}H_{13}CN$, als erstarrendes Oel. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol schmilzt der Körper bei 51°. Bei der Destillation geht er in das *Nitril* über. Es tritt alsdann bei etwa 240° eine heftige Reaction ein und bei 260° destillirt das Nitril. Das letztere schmilzt nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 68 bis 69°. Durch Verseifen desselben die zugehörige Säure zu gewinnen gelang seither nicht. Bei 200° wirkt Salzsäure auch bei stundenlanger Behandlung nicht ein, bei 250° geht die Reaction zu weit und es entsteht der entsprechende Kohlenwasserstoff, ein *Tetramethylbenzol*, welches noch näher zu identificiren ist. Bei Digestion der Base mit Schwefelkohlenstoff entstehen gleichzeitig das *Senföl*, $C_6H(CH_3)_4NCS$, und der Sulfoharnstoff. Jenes geht mit Wasserdampf über, letzterer nicht. Setzt man bei der Reaction etwas Kaliumhydrat zu, so entsteht fast nur das Senföl. Dasselbe löst sich nicht in Wasser, dagegen in Alkohol und Aether und schmilzt bei 65°. Bei der Destillation mit gepulvertem Aetzalkali liefert es das Amidotetramethylbenzol im Zustande grofser Reinheit. Mit Aminen verbindet es sich leicht zu Sulfoharnstoffen. Obiger *Sulfoharnstoff*, $CS=[-NC_6H(CH_3)_4H]_2$, läfst sich am besten durch längere Digestion des Amidotetramethylbenzols mit dem Senföle darstellen. Er löst sich schwer in Alkohol und krystallisirt daraus in vierseitigen, bei 278° schmelzenden Platten. Um das *Phenol*, *Tetramethylphenol*, $C_6H(CH_3)_4OH$, zu erhalten, löst man die Base (15 Thle.) in einem Gemisch von Wasser (500 Thln.) und Schwefelsäure (10 Thln.), fügt salpetrigs. Kalium hinzu (8 Thle.) und

leitet einen Dampfstrom hindurch. Das Phenol geht dabei in reinem Zustande über. Es schmilzt bei 80 bis 81°.

Derselbe (1) erhielt durch Zersetzen der *Diazoverbindung aus Amidotetramethylbenzol* (2) mit Alkohol (3), wobei zur Anwendung kamen : 15 Thle. Base, 10 Thle. Schwefelsäure, 150 Thle. Alkohol und 8,5 Thle. Kaliumnitrit, nicht das erwartete *Tetramethylbenzol*, sondern neben etwas Tetramethyl*phenol* dessen *Aethyläther*, $C_6H(CH_3)_4OC_2H_5$. Dieser bildet eine mit Wasserdampf flüchtige, aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 236 bis 237° siedet, während Tetramethylbenzol bei 192 bis 193° kocht. Unter ähnlichen Bedingungen gab *Pseudocumidin* ebenfalls neben einer kleinen Menge des zugehörigen *Phenols* dessen Aether, $C_6H_2(CH_3)_3OC_2H_5$ *(Cumenyläthyläther)*, welcher bei 223 bis 224° siedet. Er ist eine farblose, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser, die beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° in das Phenol und Chloräthyl gespalten wird. Der in analoger Weise gewonnene *Methyläther* des Phenols aus Pseudocumidin, $C_6H_2(CH_3)_3OCH_3$, ist eine dem Aethyläther sehr ähnelnde, bei 213 bis 214°, der *Amyläther* eine bei 265 bis 266° siedende Flüssigkeit. — Auch *Anilin* und die *Toluidine* liefern unter obigen Umständen die Aether ihrer Phenole, aber in viel geringerer Ausbeute als die kohlenstoffreicheren Amine.

A. Pahl (4) behandelte die Constitution des *Phenisobutylamins* oder *Amidoïsobutylbenzols* (5) von Studer und stellte neue Derivate desselben dar. Die Feststellung der Constitution geschah auf zweierlei Art, einerseits durch Ueberführung der Base in ein Diazosalz, dann in ein Jodisobutylbenzol und Oxydation des letzteren zu einer Jodbenzoësäure, andererseits durch successive Verwandlung des Amins in Diphenisobutylthioharnstoff, Phenisobutylsenföl, Phenisobutylcyanür, Isobutylbenzoësäure und Oxydation der letzteren zu einer Benzoldicarbonsäure. In bei-

(1) Ber. 1884, 1917. — (2) Siehe diesen JB. S. 729. — (3) Vgl. auch Haller, diesen JB.: Azoverbindungen, sowie Wroblewsky, diesen JB.: Azoverbindungen, über das Verhalten von Diazoverbindungen gegen Alkohol. — (4) Ber. 1884, 1232. — (5) JB. f. 1881, 459; f. 1882, 548; f. 1883, 697.

den Fällen war das Endproduct ein p-Benzolderivat, woraus auch für das Amidoïsobutylbenzol die p-Stellung der Amido- zur Isobutylgruppe sich ergiebt. Bei der ersten Methode wurde das rohe *Jodisobutylbenzol*, $C_6H_4J(C_4H_9)$, zur Befreiung von etwa beigemengtem Isobutylphenol mit Natronlauge geschüttelt, sodann wurde es in Aether aufgenommen und schliefslich wiederholt mit Wasserdampf destillirt. Das farblose, nadelig-krystallinisch erstarrende Destillat siedete bei 255 bis 256° (corr.) und schied sich aus Lösungsmitteln nur als Oel ab. Bei vierstündigem Erhitzen des Körpers mit überschüssiger Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,12 auf 200° entstand *p-Jodbenzoësäure* (Schmelzpunkt 256°). — Um bei der zweiten Methode das erste Umwandlungsproduct, den *Diphenisobutylthiokarnstoff*, $CS=(NHC_6H_4C_4H_9)_2$, darzustellen, erhitzt man die Base in concentrirter alkoholischer Lösung mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff mehrere Tage lang. Das aus der erkalteten Lösung auskrystallisirte Product erschien aus Alkohol in feinen weifsen, blätterig gruppirten Nadeln. Der Sulfoharnstoff löst sich nicht in Wasser, wenig in heifsem Alkohol, leicht in warmem Aether und Benzol und schmilzt bei 192,5°. Bei $^1/_2$ stündigem Erhitzen mit 3 Thln. syrupöser Phosphorsäure vom spec. Gewichte 1,7 liefert er *Phenisobutylsenföl* (1), $(C_4H_9C_6H_4N)CS$, welches mit Wasserdampf destillirt und aus Petroleum krystallisirt wurde. Die so erhaltenen langen weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 42° und vom Siedepunkte 277° lösten sich leicht in Aether und Alkohol, schieden sich daraus aber stets nur als Oel wieder aus. Das aus dem Senföl durch 4stündiges Erhitzen auf 200° mit Kupferpulver im Kohlensäurestrome entstehende *Phenisobutylcyanür*, $C_4H_9C_6H_4CN$, ist eine farblose, bei 238° siedende, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei — 15° nicht erstarrt. Die daraus durch 6stündiges Erhitzen mit concentrirter alkoholischer Kalilauge auf 160° entstehende *Isobutylbenzoësäure*, $C_4H_9C_6H_4CO_2H$, wird aus wässeriger Lösung ihrer Salze durch überschüssige Salzsäure als weifse, flockige, deutlich krystalli-

(1) Vgl. Mainzer, JB. f. 1883, 494.

nische Masse gefällt, die bei der Sublimation weifse, glänzende, lange, bei 161° schmelzende Nadeln liefert. Alkohol und Benzol lösen den Körper in der Kälte leicht, kaltes Wasser nimmt ihn fast nicht, heifses nur wenig auf. Die *Salze* der Säure, aufser den Alkalisalzen, lösen sich in kaltem Wasser nicht oder wenig. Das *Silbersalz*, $C_4H_9C_6H_4CO_2Ag$, ist ein weifser flockiger Niederschlag, nicht in kaltem, schwer in heifsem Wasser löslich. Das *Baryumsalz* stellt weifse, in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heifsem leicht lösliche Blättchen vor. Das *Calciumsalz* ist ein körniger, in heifsem Wasser leicht löslicher, daraus in der Kälte in schönen weifsen Tafeln erscheinender Niederschlag, den kaltes Wasser nur wenig löst. Der *Methyläther*, $C_4H_9C_6H_4CO_2CH_3$, durch Erwärmen des Silbersalzes mit überschüssigem Jodmethyl, Schütteln des Filtrates mit Natriumcarbonatlösung, Ausziehen mit Aether, Trocknen des Aetherverdunstungsrückstandes und Destillation erhalten, ist ein farbloses, schwach riechendes, bei 247° siedendes Oel. Bei der Oxydation mit der berechneten Menge übermangans. Kalium in verdünnter alkalischer Lösung entstand aus dieser Säure Terephtalsäure, welcher Umstand wiederum dafür spricht, dafs das Amidoïsobutylbenzol von Studer ein p-Derivat ist. — Von neuen Derivaten dieser Base stellte Pahl noch die folgenden dar. *Diphenisobutylharnstoff*, $CO(NHC_6H_4C_4H_9)_2$, wurde sowohl durch Einleiten von Chlorkohlenoxyd in die Benzollösung der Base, als durch Kochen des obigen Thioharnstoffs mit Alkohol und Quecksilberoxyd bereitet. Der Harnstoff krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 283 bis 284° schmelzenden Nadeln, die warmer Alkohol leicht, kalter schwer, Wasser fast nicht löst. *Diphenisobutylguanidin*, $C(NH)(NHC_6H_4C_4H_9)_2$, aus dem Thioharnstoff durch Erhitzen mit Alkohol, Ammoniak und Bleioxyd bereitet, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 173° schmelzenden Blättchen, die heifser Alkohol und Benzol leicht lösen. Sein *Chloroplatinat*, $(C_{21}H_{29}N_3 . HCl)_2 . PtCl_4$, ist ein gelblicher, körnig-krystallinischer Niederschlag. *Triphenisobutylguanidin*, $C(NC_6H_4C_4H_9)(NHC_6H_4C_4H_9)_2$, wurde durch Erhitzen von Diphenisobutylthioharnstoff in alkoholischer Lösung

mit Phenisobutylamin und Bleioxyd dargestellt. Die aus dem erkalteten Filtrate ausgeschiedenen kleinen weifsen Nadeln schmolzen nach dem Umkrystallisiren bei 163 bis 164°, lösten sich schwer in kaltem, leicht in heifsem Alkohol und in Benzol. Das *Platindoppelsalz*, $(C_{31}H_{41}N_3.HCl)_2.PtCl_4$, ist ein hellgelber, flockiger Niederschlag, der sich in Wasser schwerer als in Alkohol löst. Das Triphenisobutylguanidin liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff auf 160° Diphenisobutylthioharnstoff (S. 732) und Phenisobutylsenföl. Durch Erhitzen von *Diphenisobutylthioharnstoff* in Benzollösung mit Bleioxyd und Umkrystallisiren der aus dem erkalteten Filtrate sich ausscheidenden Krystallkörner wird *Carbodiphenisobutylimid*, $C(NC_6H_4C_4H_9)_2$, als ein bei 189° schmelzender, leicht in kochendem Benzol und Toluol, schwer in warmem Aether löslicher Körper erhalten. Verdünnter warmer Alkohol führt es leicht in Diphenisobutylharnstoff über. Beim Erhitzen in alkoholischer Lösung mit Ammoniak resp. Phenisobutylamin liefert das Imid Di- resp. Triphenisobutylguanidin, beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff für sich auf 170° Phenisobutylsenföl.

J. Effront (1) erhielt durch Erhitzen von *salzs. o-Toluidin* (100 Thln.) mit *Isobutylalkohol* (65 Thln.) auf 280 bis 300° ein *Isobutyl-o-amidotoluol*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, C_4H_{9[5]}, NH_{2[2]})$, welches dem von Merz und Erhardt (2) aus o-Toluidin-Chlorzink und Isobutylalkohol erhaltenen isomer ist. Der Siedepunkt beider Basen ist 243° (3). Die neue Base ist ein farbloses, am Lichte gelblich werdendes, in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz nicht erstarrendes Oel, das mit Wasserdämpfen leicht übergeht, sich fast nicht in Wasser, dagegen in jedem Verhältniss in Weingeist und Aether löst. Das *salzs. Salz*, $C_{11}H_{17}N.HCl$, wird aus seiner wässerigen Lösung durch überschüssige starke Salzsäure in weifsen Nadeln gefällt; aus Wasser krystallisirt es in langen dünnen Nadeln, die in kaltem Wasser wenig, in

(1) Ber. 1884, 419, 2317. — (2) JB. f. 1882, 664; ferner Erhardt, Inauguraldissertation, Zürich 1882. — (3) Merz und Erhardt geben allerdings 234 bis 236° für ihre Base an.

heifsem leicht löslich sind. In wässeriger Lösung des Salzes findet bei anhaltendem Kochen Dissociation statt. Das *Bromhydrat*, $C_{11}H_{17}N . HBr$, krystallisirt in langen Nadeln, die in warmem und kaltem Wasser leicht, in concentrirter Bromwasserstoffsäure schwer löslich sind. Das *Sulfat*, $(C_{11}H_{17}N)_2 . H_2SO_4$, bildet weifse, in kaltem Wasser wenig, in heifsem mäfsig lösliche Nadeln. Auch dieses Salz dissociirt bei langem Kochen mit Wasser. Das *Oxalat*, $(C_{11}H_{17}N)_2 . H_2C_2O_4$, erscheint aus warmem Wasser in silberglänzenden, mäfsig in kaltem, leicht in heifsem Wasser, Alkohol und Aether löslichen Nadeln. Chloracetyl führt die Base in die *Acetylverbindung* $C_7H_6(C_4H_9)NHC_2H_3O$ über, die aus verdünntem warmem Weingeist in weifsgrauen, glänzenden, bei 162° schmelzenden Blättern krystallisirt. Die *Benzoylverbindung* krystallisirt aus Alkohol in kleinen weifsen, bei 168° schmelzenden Nadeln. Das durch die Diazoverbindung dargestellte *Isobutyl-o-kresol*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, OH_{[2]}, C_4H_{9[5]})$, ist eine mit Wasserdämpfen flüchtige, bei 235 bis 237° siedende, gelbliche, dicke, an der Luft braun werdende Flüssigkeit, die sich in Wasser fast nicht, in Weingeist, Aether und verdünnter Natronlauge leicht löst. Bei Zusatz von Jodwasserstoffsäure zu der gekühlten Lösung des Diazochlorids des Isobutylamidotoluols entweicht Stickstoff und *Isobutyl-o-jodtoluol*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, J_{[2]}, C_4H_{9[5]})$, scheidet sich als schweres braunes Oel ab. Zur Vervollständigung der Reaction erhitzt man nach einigen Stunden. Das Oel ergab nach dem Schütteln mit Kupferpulver und mit Kalilauge durch zweimalige Destillation mit Wasserdampf ein farbloses Oel, das über Eis gestellt zu einer weifsen, nadelig-krystallinischen Masse erstarrte. Dieselbe liefs sich nicht umkrystallisiren, aber durch Waschen mit Weingeist rein erhalten. Diese Jodverbindung schmilzt bei 34 bis 35° ungefähr und siedet bei 264 bis 265°. Alkohol, Aether und Chloroform lösen sie leicht. Die Oxydation des Isobutyl-o-jodtoluols mit Chromsäure ergab kein brauchbares Resultat. Verdünnte Salpetersäure (von 1,12 spec. Gewicht) erzeugte in höherer Temperatur (200°) nur jodfreie Producte, nämlich eine *Nitrotolylisobuttersäure* und eine *Nitrotolyl-*

*propionsäure.* Die erstere, $C_6H_2(CH_3)_{[1]}(NO_2)_{[2]}[CH_2CH(CH_3)CO_2H]$, krystallisirt aus Wasser in weifsen, bei 139° schmelzenden Nadeln, die leicht sublimiren, wenig in kaltem, leicht in heifsem Wasser, kaum in kaltem Petroleumäther, leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Das *Silbersalz* krystallisirt in farblosen, wenig in kaltem, leicht in heifsem Wasser löslichen, leicht zersetzlichen Blättern. Die Nitrotolylpropionsäure krystallisirt aus Wasser in dicken, in kaltem Wasser fast nicht, in heifsem nicht leicht löslichen, bei 136° schmelzenden Nadeln bis Prismen. Durch Ueberführung des neuen Amins in das Diazochlorid und Behandeln des letzteren mit Zinnsalz liefs sich das zugehörige *Isobutyltoluol,* $C_6H_4(CH_3, C_4H_9)$, als farbloses, angenehm aromatisch riechendes, bei 185° (uncorr.) siedendes Oel gewinnen. Mit Wasserdampf geht dasselbe leicht über. Derselbe hält es für identisch mit Kelbe's (1) *m-Isobutyltoluol.* Vor der Bildung der Isophtalsäure bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffes bei 180° mit verdünnter Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,15 erhielt Effront unterschiedlich von Kelbe (2) eine Säure von der Zusammensetzung einer *Tolylpropionsäure,* $C_6H_4(CH_{3[1]}, CH_2CH_2CO_2H_{[3]})$. Dieselbe krystallisirt aus heifsem Wasser in weifsen, bei 125° schmelzenden, sublimirbaren, kaum in kaltem, schwer in heifsem Wasser, leicht in Weingeist und Aether löslichen Nadeln. Das weifse krystallinische *Silbersalz,* $C_7H_7C_2H_4CO_2Ag$, ist schwer in kaltem, reichlich in heifsem Wasser löslich. Derselbe hat ferner nach zwei verschiedenen Methoden sein Isobutyl-o-amidotoluol in die zugehörige Benzoltricarbonsäure übergeführt, welche sich als *Trimellithsäure* erwies. Bei dem ersten Verfahren wurde die Amidobase successive in ihr Formylderivat, das Nitril und die Säure, bei dem zweiten in den disubstituirten Thioharnstoff, das Senföl, das Nitril und die Säure übergeführt. Behufs Darstellung des *Isobutyl-o-formotoluids,* $C_6H_3(CH_{3[1]}, NHCHO_{[2]}, C_4H_{9[5]})$, läfst man gleiche Theile Amid und concentrirte Ameisensäure 10 Stunden lang zusammen gelinde sieden und erhitzt sodann auf

(1) JB. f. 1883, 550. — (2) Daselbst, 552.

250°. Die in der Kälte erstarrte Masse krystallisirt aus verdünnter Ameisensäure in schönen farblosen, bei 105 bis 106° schmelzenden Tafeln, die sich kaum in kaltem, mäfsig in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösen. Der Körper liefert beim Erhitzen mit Zinkstaub *Isobutyl-o-tolunitril*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, CN_{[2]}, C_4H_{9[5]})$, welchem das beigemischte Isobutyltoluidin durch Behandeln mit sehr verdünnter Salzsäure entzogen werden kann. Das Nitril siedet bei 248 bis 249° und krystallisirt aus Petroleumäther in langen weifsen, bei 59 bis 60° schmelzenden, nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslichen Nadeln. Die Verseifung des Nitrils gelingt am besten durch mehrtägiges Erhitzen mit concentrirter alkoholischer Kalilösung auf 160°. Dabei entsteht eine *Isobutyl-o-toluylsäure*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, CO_2H_{[2]}, C_4H_{9[5]})$, die in kaltem Wasser fast nicht, in heifsem etwas, in Alkohol und Aether leicht löslich ist, bei 140° schmilzt und leicht sublimirt. Das *Silbersalz*, $C_7H_6(C_4H_9)CO_2Ag$, krystallisirt aus heifsem Wasser in farblosen Blättchen. Zur Darstellung des *Di-o-toluïsobutylthioharnstoffs*, $CS=(NHC_7H_6C_4H_9)_2$, erhitzt man eine weingeistige Lösung von Isobutyl-o-amidotoluol mit Schwefelkohlenstoff im Ueberschufs circa 8 Tage lang und krystallisirt den ausgeschiedenen Thioharnstoff aus kochendem Alkohol um. Die erhaltenen, bei 184° schmelzenden, langen, seideartig glänzenden Nadeln lösen sich sehr wenig in kaltem, spärlich in heifsem Weingeist, leicht in Aether. Kocht man den Körper 10 Tage lang mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff, so entsteht etwas *o-Toluïsobutylsenföl*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, NCS_{[2]}, C_4H_{9[5]})$. In besserer Ausbeute erhält man dieses durch $^1/_2$ stündiges Kochen des Thioharnstoffs mit syrupöser Phosphorsäure (spec. Gewicht 1,75). Beim Destilliren des Reactionsproductes mit Wasserdampf geht das Senföl langsam über und erstarrt in der Vorlage allmählich in Nadeln, die in reinem Zustande bei 46° schmelzen und unter partieller Zersetzung von 275 bis 280° sieden. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in Petroleumäther. Erhitzt man dasselbe mehrere Stunden mit Kupferpulver im Kohlensäurestrome auf 220° etwa, so geht es in das Isobutyl-o-tolunitril über, wel-

ches seinerseits beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge wieder jene Isobutyl-o-toluylsäure ergiebt. Diese letztere geht bei 5stündigem Erhitzen mit Salpetersäure vom Volumgewicht 1,12 auf 240° in *Trimellithsäure* $C_6H_3(CO_2H)_3$ über. In Folge der Ueberführbarkeit des neuen Isobutyl-o-amidotoluols in Isophtalsäure einerseits und Trimellithsäure andererseits hält es Derselbe für erwiesen, dafs die Base die oben angegebene Constitution besitzt. — *Dimethyl-o-toluïsobutylamin*, $C_6H_3[CH_{3[1]}, N_{[2]}(CH_3)_2, C_4H_{9[5]}]$, stellte Derselbe durch Erwärmen des obigen o-Toluïsobutylamins mit Jodmethyl, Lösen des entstehenden krystallinischen Ammoniumjodids nach dem Abpressen in Wasser, Digeriren desselben mit Silberoxyd und Destilliren des Verdampfungsrückstandes des Filtrates dar. Dasselbe bildet nach der Rectification ein bei 250 bis 251° siedendes Oel. Das krystallinische weifse *Chlorhydrat* ist in Wasser leicht löslich. Das ölig ausfallende *Chloroplatinat*, $[C_{11}H_{15}N(CH_3)_2 . HCl]_2 . PtCl_4$, erstarrt im Exsiccator krystallinisch. Beim Erhitzen der Base mit Benzotrichlorid und Chlorzink entsteht keine Spur eines grünen Farbstoffes. Auch hieraus folgt die p-Stellung der Isobutylgruppe zur Amidogruppe im neuen Isobutyl-o-amidotoluol. — Derselbe unterwarf ferner noch das *Isobutyl-o-amidotoluol* von Merz und Erhardt (1) einer eingehenden Untersuchung, um auch dessen Constitutiou kennen zu lernen. Er fand die letztere zu $C_6H_3(CH_{3[1]}, NH_{2[2]}, C_4H_{9[3]})$. Erhardt (2), der die Base ebenfalls näher untersucht hatte, stellte dieselbe durch 8stündiges Erhitzen von o-Toluidin mit 1 Thl. Chlorzink und $^1/_2$ Thl. Isobutylalkohol auf 270 bis 280° dar. Es folgte sodann Lösen des Productes in verdünnter Salzsäure, Zusatz überschüssigen Ammoniaks, Aufnehmen des sich abscheidenden Oels mit Aether, Umkrystallisiren des schwer löslichen Sulfates aus den von 230 bis 260° siedenden Theilen des Aetherextractes, Zerlegen des Salzes mit Alkalilauge, Wiederüberführung der Base ins schwefels. Salz, Umkrystallisiren des letzteren und Wiederabscheiden der Base. Diese siedet nach Erhardt's

(1) JB. f. 1882, 664. — (2) Inauguraldissertation, Zürich 1882.

Angabe bei 243 bis 244°, was Effront bestätigt (1). Das *Chlorhydrat* und das *Sulfat* der Base bilden Blättchen; das *Oxalat* ist in Aether kaum löslich. Das aus diesem Isobutyltoluidin in der beim Isomeren angewandten Weise erhaltene *Isobutyltoluol*, $C_6H_4(CH_3, C_4H_9)$, erkannte Effront (siehe oben) als das *m-Isobutyltoluol* von Kelbe (2). Effront hält die Erhardt'sche Base für *m-Isobutyl-o-amidotoluol*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, C_4H_{9[3]}, NH_{2[2]})$. Kocht man dieselbe mit überschüssiger concentrirter Ameisensäure 24 Stunden, erhitzt zuletzt auf 215° und krystallisirt das über Eis erstarrte Reactionsproduct aus verdünntem Weingeist um, so resultirt *Isobutyl-o-formotoluid*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, NHCHO_{[2]}, C_4H_{9[3]})$, in weißen, bei 103 bis 105° schmelzenden Krystallblättern. Es löst sich fast nicht auch in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Das daraus bei halbstündigem Kochen mit Zinkstaub entstehende *Isobutyl-o-tolunitril*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, CN_{[2]}, C_4H_{9[3]})$, ist ein farbloses, bei 242 bis 244° siedendes, stark aromatisch riechendes, in einer Kältemischung krystallinisch erstarrendes, in Alkohol und Aether leicht lösliches Oel. Bei 5 stündigem Erhitzen mit concentrirter weingeistiger Kalilauge auf 150° geht es in die entsprechende *Isobutyl-o-toluylsäure*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, CO_2H_{[2]}, C_4H_{9[3]})$, über, welche aus verdünntem Weingeist in weißen, silberglänzenden, leicht sublimirenden, bei 132° schmelzenden Blättchen krystallisirt. In Alkohol und Aether löst sich die Säure leicht, in kochendem Wasser wenig. Das *Silbersalz*, $C_{11}H_{15}CO_2Ag$, krystallisirt aus heißem Wasser in farblosen Blättchen, die kaltes Wasser schwer löst. Der 2, 3 *Di-o-toluisobutylthioharnstoff*, $CS[N_{[2]}HC_6H_3(CH_3)_{[1]}C_4H_{9[3]}]_2$, läßt sich durch dreitägiges Sieden der Base mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff darstellen. Die in der Kälte krystallinisch erstarrende Reactionsmasse liefert beim Umkrystallisiren aus Weingeist feine, weiße, glänzende, bei 175° schmelzende Nadeln. Der Körper löst sich in warmem Weingeist leichter als sein Isomeres und wird unterschiedlich von jenem durch Schwefelkohlenstoff nicht angegriffen. Das in glei-

(1) Vgl. dagegen JB. f. 1882, 664. — (2) JB. f. 1883, 550.

cher Weise wie das Isomere dargestellte und gereinigte *Toluisobutylsenföl*, $C_6H_3(CH_{3[1]}, NCS_{[2]}, C_4H_{9[3]})$, bildet eine weiße, blätterig-krystallinische, bei 44° schmelzende, bei 267° siedende Masse, die Alkohol und Aether leicht lösen. Die Ueberführung des Senföls in das Nitril geschieht analog wie beim Isomeren. Durch Oxydation der aus diesem Nitril entstehenden *Isobutyl-o-toluylsäure* zu einer Benzoltricarbonsäure, wie bei der isomeren Verbindung zu gelangen, schlug fehl. Auf die Erhardt'sche Base wirkt Jodmethyl weder in der Kälte noch bei 100°, und bei 150° nur sehr wenig ein. Gegenwart von Kalilauge bei der Methylirung ändert in diesen Verhältnissen nichts. Auch Benzylchlorid läßt selbst in der Siedehitze die Base intact.

A. Piutti (1) erhielt durch Erhitzen von *Bernsteinsäure* (1 Mol.) oder ihrem *Anhydrid* mit *Diphenylamin* (2 Mol.) zunächst bernsteins. Diphenylamin, sodann unter Entweichen von Wasser *Diphenylaminsuccineïn*, $(C_6H_5)_4N_2=[-C-CH_2-CH_2-CO-O-]$, welches beim Behandeln der Masse mit Aether ungelöst bleibt. Letzteres krystallisirt aus Essigsäure und Alkohol in glänzenden Blättchen resp. Nädelchen vom Schmelzpunkt 234°. Sehr concentrirte Kalilauge zersetzt den Körper in der Siedehitze in Diphenylamin und Bernsteinsäure. Die ätherische Mutterlauge von der Isolirung des Diphenylaminsuccineïns enthält *diphenylsuccinaminsaures Diphenylamin* in beträchtlicher Menge. Die freie *Diphenylsuccinaminsäure*, $C_2H_4(COOH)CON(C_6H_5)_2$, ist ziemlich leicht in Benzol, schwerer in Aether, schwer in Wasser, sehr leicht in Alkohol löslich. Aus einem Gemisch von 1 Thl. Alkohol und 3 Thln. Wasser krystallisirt sie in großen rhombischen, glänzenden, bei 119° schmelzenden Blättern. Ihre *Alkalisalze* sind sehr leicht löslich. Das *Kupfersalz* ist ein hellgrüner Niederschlag, das *Bleisalz* weiß, das *Kobaltsalz* rosa, das *Nickelsalz* äpfelgrün, das *Eisenoxydsalz* gelblich, das *Eisenoxydulsalz* dunkelgelb. Das *Silbersalz*, $C_2H_4(COOAg)CO(C_6H_5)_2$, löst sich leicht in Wasser. Das obige Succineïn löst sich in concentrirter Salpetersäure mit gelber Farbe. Der mit Wasser

(1) Gazz. chim. ital. 14, 467.

fällbare Nitrokörper ist in Essigsäure und Alkohol löslich. Die alkoholische Lösung giebt mit Kaliumhydrat ein nur in dieser Lösung beständiges violettes Salz, das Wasser in ein orangefarbiges Kaliumsalz überführt. Letzteres löst sich in heifsem verdünntem Alkohol und krystallisirt beim Erkalten in feinen Nadeln aus. Die bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf das Succineïn entstehenden gechlorten Verbindungen konnten seither nicht rein erhalten werden. Das Succineïn entsteht neben Alkohol auch aus *Bernsteinsäureäther* und Diphenylamin.

M. Philip und A. Calm (1) berichten weiter über *p-Oxydiphenylamin* (2) und dessen Derivate. Die aus der salzs. Lösung des Rohrproductes mit essigs. Natrium gefällte Verbindung destillirt man zweckmäfsig nach dem Trocknen im Wasserstoffstrome und krystallisirt das über 340° Siedende aus Benzol um. Um das *Bromhydrat*, $C_{12}H_{11}NO . HBr$, zu erhalten, wird die Oxybase in völlig wasserfreiem Benzol gelöst und unter starker Kühlung Bromwasserstoffgas eingeleitet, wobei sich das Salz als röthliche compacte Masse und Nadeln ausscheidet. Wasser zersetzt es rasch. *Nitroso-p-oxydiphenylamin*, $C_6H_4(OH)-N=(C_6H_5, NO)$, aus p-Oxydiphenylamin (1 Mol.), Salzsäure (1 Mol.) und salpetrigs. Natrium (1 Mol.) in wässeriger Flüssigkeit von der Verdünnung 1 : 200 und unter Kühlen mit Eis dargestellt, bildet schwach gelbliche Blättchen. Aus verdünnter Salzsäure krystallisirt es in gelben Blättchen, aus wässerigem Aceton oder Alkohol in Nädelchen, aus Benzol-Ligroïngemisch in rothen Täfelchen, die bei 95° unter theilweiser Zersetzung schmelzen. Aceton, Benzol, Alkohol, Aether, Eisessig und Ligroïn lösen es leicht. Mit Phenol und Schwefelsäure giebt es die Liebermann'sche Nitrosoaminreaction. Der *Methyläther* des *Methyl-p-oxydiphenylamins (Dimethyl-p-oxydiphenylamin)*, $C_6H_4(OCH_3)N(CH_3, C_6H_5)$, entsteht bei 2- bis 3stündigem Erhitzen auf 120 bis 130° von 1 Mol. p-Oxydiphenylamin mit 2 Mol. Jodmethyl und 2 Mol. Kaliumhydrat unter Zusatz von etwas Methylalkohol. Das aus dem alkalisch gemachten Reactionspro-

(1) Ber. 1884, 2431. — (2) JB. f. 1883, 921.

ducte durch Aether aufgenommene Oel wurde mit Benzol gelöst, durch Zusatz von Ligroïn bis zur beginnenden Fällung und Verdunstenlassen der klar abgegossenen Flüssigkeit gereinigt, schliefslich im Wasserstoffstrom destillirt. Es ist alsdann schwach gelblich, riecht geranium- oder veilchenähnlich und siedet bei 313°. Natronlauge löst den Aether nicht. Mit Benzotrichlorid und Zinkchlorid erhitzt liefert er als tertiäre aromatische Base einen grünen Farbstoff. Der *Aethyläther* des *Aethyl-p-oxydiphenylamins* (1) *(Diäthyl-p-oxydiphenylamin)*, $C_6H_4(OC_2H_5)N(C_2H_5, C_6H_5)$, läfst sich der Methylverbindung entsprechend gewinnen. Er ist ein schwach gefärbtes, geranium- bis veilchenähnlich riechendes Oel vom Siedepunkt 318 bis 320°, in Natronlauge unlöslich. Der *Isobutyläther* des *p-Oxydiphenylamins (Monoïsobutyl-p-oxydiphenylamin)*, $C_6H_4(OC_4H_9)NH(C_6H_5)$, bildet sich bei sechsstündigem Erhitzen von 1 Mol. p-Oxydiphenylamin mit 2 Mol. Isobutyljodid, 2 Mol. Kaliumhydrat und etwas Isobutylalkohol auf 150°. Die Reinigung geschieht wie bei den soeben beschriebenen Aethern. Der neue Aether ist fest und krystallisirt aus dem Ligroïn-Benzolgemisch beim Verdunsten in schwach bräunlichen Blättchen, die nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Ligroïn oder verdünntem Alkohol nur noch sehr wenig gelblich gefärbt erscheinen und bei 68° schmelzen. Der Aether löst sich nicht in Natronlauge, leicht in Benzol, Alkohol, Aether und Ligroïn. *Monoformyl-p-oxydiphenylamin*, $C_{12}H_{10}NO(COH)$, durch 2- bis 3stündiges Kochen der Oxybase mit überschüssiger Ameisensäure und etwas ameisens. Natrium am Rückflufskühler entstehend, fällt auf Zusatz von kohlens. Natriumlösung bis zur Neutralisation als erstarrende röthlich gefärbte Masse aus, die aus heifsem Benzol oder Alkohol umzukrystallisiren ist. Aus letzterem erscheint der Körper in weifsen Nädelchen vom Schmelzpunkt 178°, die Aether, heifses Benzol, Essigsäurehydrat und heifser Alkohol lösen. *Diacetyl-p-oxydiphenylamin*, $C_6H_4(OC_2H_3O)N(C_6H_5, C_2H_3O)$,

(1) Im Original steht aus Versehen: Aethyläther des p-Oxydiphenylamins. *(B.)*

wird gewonnen durch 2stündiges Erhitzen auf 130 bis 140° von 1 Mol. p-Oxydiphenylamin mit 2 Mol. Essigsäureanhydrid und 1 Mol. geschmolzenem essigs. Natrium. Der nach dem Erhitzen mit Wasser und der Neutralisation mit kohlens. Natrium verbleibende feste Rückstand lieferte beim zweimaligen Umkrystallisiren aus Benzol-Ligroïngemisch grofse wasserhelle, anscheinend monokline Prismen mit Pyramide, die bei 120° schmelzen und sich in warmem Benzol, Alkohol, Aether und Eisessig leicht lösen. Um *Dibenzoyl-p-oxydiphenylamin*, $C_6H_4(OC_7H_5O)N(C_6H_5, C_7H_5O)$, darzustellen, erhitzt man 1 Mol. p-Oxydiphenylamin mit 2 Mol. Benzoylchlorid zwei Stunden auf 120 bis 130° und krystallisirt das in der neutralisirten Flüssigkeit Unlösliche aus siedendem Alkohol um. Die bei 175° schmelzenden, gelblichen, kleinprismatischen Krystalle lösen sich schwer in kaltem, leichter in heifsem Alkohol, noch leichter in Eisessig, Benzol und Aether. Durch Eintragen einer Eisessiglösung von Dibenzoyl-p-oxydiphenylamin in ein gekühltes Gemisch von rauchender Salpetersäure und Eisessig, sowie kurzes Erwärmen auf 45 bis 50°, bis schwach rothe Dämpfe entweichen, entsteht *Dinitrodibenzoyl-p-oxydiphenylamin*, $C_{26}H_{17}NO_3(NO_2)_2$, welches beim Eingiefsen der Flüssigkeit in Wasser körnig flockig ausfällt. Aus Eisessig erscheint es in schwach gelblichen Kryställchen oder als Krystallpulver. Es löst sich leicht in warmem, schwerer in kaltem Eisessig, ziemlich leicht in Aether und warmem Benzol, sehr schwer in kaltem und warmem Alkohol und schmilzt bei 194 bis 195°. Kocht man den Körper mit sehr starker Alkalilauge und versetzt die rothe Lösung mit Salzsäure, so fällt ein nicht näher untersuchter rothbrauner flockiger Niederschlag aus und im Filtrat ist Benzoësäure enthalten.

Nach A. Piutti (1) bildet sich beim Erhitzen von *Diphenylaminphtaleïn* (2) mit 2 Mol. Phosphorchlorid auf 100° unter heftiger Reaction ein Product, das nach dem Entfernen des Phosphoroxychlorids aus seiner Benzollösung nicht krystallisirt. Der Verdampfrückstand dieser Flüssigkeit giebt beim

(1) Gazz. chim. ital. **14**, 470. — (2) JB. f. 1883, 1166.

Versetzen mit Wasser ein festes Product, das aus Essigsäure umkrystallisirt zwei gechlorte Körper liefert. Der eine derselben schmilzt bei 227 bis 229°, er ist schwerer löslich als der andere. Der Körper bildet glänzende, abgeplattete Prismen, welche Essigsäure enthalten und diese bei 100 bis 110° völlig abgeben. Er löst sich in Aether und in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol. Die essigsäurefreie Substanz hat eine der Formel $C_{32}H_{16}Cl_2O_7[N_8(C_6H_5)_{16}]$ entsprechende Zusammensetzung. In diese Verbindung läfst sich kein Acetyl einführen. Alkoholische Kalilauge zerlegt sie in Diphenylaminphtaleïn, Diphenylamin, Phtalsäure und eine *gechlorte Säure*, die ein amorphes, hellgrünes *Kupfersalz* bildet. Concentrirte Salpetersäure erzeugt ein Nitroderivat, das sich mit alkoholischer Kalilauge intensiv violett färbt. Das andere gechlorte Product schmilzt bei 138°, krystallisirt in Rhomben, enthält keine Essigsäure und 57,87 Proc. Chlor. Es löst sich in Alkohol, Aether und Benzol, nicht in heifser starker Schwefelsäure. — Bei der Behandlung des Diphenylaminphtaleïns mit Natriumamalgam oder Zink in saurer alkoholischer Lösung resultirte kein gut charakterisirter Körper.

P. Julius (1) erhielt beim Versetzen einer heifs gesättigten wässerigen Lösung von *Benzidin* mit Kaliumdichromatlösung sofort einen voluminösen, tiefblauen, aus verfilzten Nadeln bestehenden Niederschlag, der in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich war, beim Erhitzen verglimmte und dabei Chromoxyd hinterliefs. Bei längerem Kochen desselben mit Wasser tritt partielle Zersetzung ein, indem die Flüssigkeit gelb wird und dann Chromsäure enthält. Beim Kochen mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit hinterbleibt ein brauner amorpher Rückstand, der viel Chrom enthält. Die chroms. Ammonium enthaltende Lösung scheidet beim Erkalten Benzidin ab. Jener blaue Niederschlag ist *chroms. Benzidin*, $C_{12}H_8(NH_2)_2 . H_2CrO_4$. Diese Reaction des Benzidins ist sehr empfindlich, denn selbst in einer Lösung von 0,022 g Benzidin in 1 Liter Wasser entsteht noch ein deutlicher Niederschlag

(1) Monatsh. Chem. 5, 193.

mit Kaliumdichromat, wenn vorher erwärmt wurde. *Diphenylin* giebt diese Reaction selbst in der höchst verdünnten Lösung, die beim Kochen desselben mit Wasser resultirt.

Eine Abhandlung von W. Michler und H. Pattinson (1) über *Tetramethylbenzidin* stimmt im Wesentlichen so vollkommen mit einem Theile einer von Denselben (2) bereits früher in demselben Journale veröffentlichten überein, dafs auf diese verwiesen werden kann. Als wesentlich neu ist nur der Schmelzpunkt (228°) des *Chlormethylats* des *Tetramethylbenzidins*, sowie die Thatsache zu erwähnen, dafs dieser Körper beim Erhitzen in Tetramethylbenzidin und Chlormethyl zerfällt, sich also dem Jodmethylat (2) ganz analog verhält.

J. Strasburger (3) erhielt durch Eintragen von *Fluoren* in ein Gemisch gleicher Volumina rauchender Salpetersäure und Eisessig *p-Dinitrofluoren*, dagegen durch Zusatz von Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,4 zu einer kalt gesättigten Lösung von Fluoren in Eisessig und Aufkochen eine Ausscheidung schwach gelber Nadeln, deren Menge beim Erkalten die Flüssigkeit krystallinisch erstarren liefs. Die aus Alkohol zweimal umkrystallisirte und dann völlig reine Substanz schmolz bei 154°, sie erwies sich als ein Mononitrofluoren. Dasselbe ist *p-Mononitrofluoren*, weil es bei der Oxydation mit Eisessig und Chromsäure ein bei 217 bis 218° schmelzendes Nitrodiphenylenketon giebt, welches mit dem von G. Schultz (4) aus Diphenylenketon bereiteten vom Schmelzpunkt 220° identisch ist. Trägt man eine heifse alkoholische Lösung des Nitrokörpers in ein Gemisch von Zinn und rauchender Salzsäure ein, zerlegt das entstehende Zinndoppelsalz mit Schwefelwasserstoff in der Wärme und dampft ein, so erhält man das schwerlösliche *salzs. p-Monoamidofluoren*, aus dessen Lösung in Wasser Ammoniak die Base in weifsen Flocken ausfällt. Die aus verdünntem Alkohol sich ausscheidenden hellgrauen bis hellbraunen Nadeln des freien *p-Amido-*

(1) Ber. 1884, 115. — (2) JB. f. 1881, 467. — (3) Ber. 1884, 107. — (4) JB. f. 1880, 464.

*fluorens*, $C_6H_3(NH_2)_{[4]}-CH_2-C_6H_{4[1]}$, schmelzen nach öfterem Umkrystallisiren bei 124 bis 125°. Da das früher von Demselben (1) aus *salzs. p-Amidodiphensäure* durch Destillation mit Kalk erhaltene Amidofluoren bei 123° schmolz und da überdies beide Basen beim Kochen mit Essigsäureanhydrid die gleiche *Acetylverbindung* vom Schmelzpunkte 187 bis 188° lieferten, so sind dieselben als identisch anzusehen.

Nach A. Pinner (2) kommt der von Ihm und Klein (3) durch Kochen von *Benzamimid (Benzamidin)* mit Essigsäureanhydrid erhaltenen Base vom Schmelzpunkte 108 bis 109°, die damals als ein *Dibenzenylimidoïmid (Dibenzimidin)*, $C_{14}H_{13}N_3$, bezeichnet wurde, thatsächlich diese empirische Formel und nicht die $C_9H_8N_2$ zu, welche letztere Er (4) später für wahrscheinlicher gehalten hatte. Die Verbindung ist wirklich ein Dibenzimidin, $C_6H_5C[=NH, -NH-, NH=]CC_6H_5$ oder $C_6H_5C{\equiv}[=NH, -N=, NH_2-]{\equiv}CC_6H_5$. — Versuche zur Oxydation des Körpers mit Kaliumpermanganat in saurer oder alkalischer Lösung, sowie mit Chromsäure oder Kaliumdichromat und Schwefelsäure waren erfolglos, da die Substanz unverändert blieb. Brom erzeugt in Chloroformlösung ein Additionsproduct, das bei Versuchen zum Krystallisiren aus Alkohol wieder zerfällt. Das Product scheidet sich aus der Chloroformlösung rasch in schönen, tief gelben, glänzenden Nadeln aus. Auch das trockene Product giebt dauernd sehr langsam Brom ab. Aus der Lösung der bromfreien Base in kalter rauchender Salpetersäure scheiden sich bei längerem Stehen über Natriumhydrat kleine, körnige, farblose Krystalle einer *Tetranitroverbindung* jener Base aus. Löst man das Dibenzimidin in 10 Thln. schwach rauchender Schwefelsäure und setzt nach 24 Stunden 4 Thle. Wasser zu, so fällt ein leimartiger, aus kleinen farblosen Nadeln bestehender Niederschlag aus, der

(1) JB. f. 1883, 1010. — (2) Ber. 1884, 2511. — (3) JB. f. 1878, 387. — (4) Dieser JB.: Hydrazine. Dort nannte Pinner den Körper Aethenylbenzamidin, $C_6H_5C{\equiv}[=N-C(CH_3)=N-]$.

sehr leicht in reinem Wasser löslich ist. Derselbe scheidet sich aus seiner heifsen Lösung in der Mutterlauge beim Erkalten als schwerer, körniger Niederschlag aus. Ebenso wird er bei längerer Berührung mit der Mutterlauge oder beim Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Durch wiederholtes Lösen in Wasser und Ausfällen mit Schwefelsäure kann dieser Körper, die *Dibenzimidinmonosulfosäure*, $C_{14}H_{12}N_2(SO_3H)$, leicht gereinigt werden. Im körnigen Zustande enthält sie $^1/_2$ Mol. Krystallwasser, das unter beginnender Bräunung bei 140° entweicht. Das, in kaltem Wasser ziemlich leicht, in heifsem leicht, in Salzlösungen sehr wenig lösliche *Natriumsalz*, $C_{14}H_{12}N_2(SO_3Na) . 3 H_2O$, giebt in Lösung mit den Salzen der alkalischen Erden und fast aller Schwermetalle, mit Ausnahme von Quecksilberchlorid und schwefels. Kupfer, Niederschläge. Das *Baryumsalz*, $(C_{14}H_{12}N_2 . SO_3)_2Ba . 10 H_2O$, bildet glänzende, auch in heifsem Wasser sehr schwer lösliche Blättchen, welche bei 100° getrocknet 6 Mol., sodann bei 180° weiter getrocknet noch 1 Mol. Wasser abgeben. Beim Schmelzen der Sulfosäure mit Kaliumhydrat entsteht p-Oxybenzoësäure, wonach die Sulfogruppe in einem der Benzolkerne und zwar in Parastellung sich befindet. Aus einer Lösung des Dibenzimidins in kalter concentrirtester Salzsäure krystallisirt bald *salzs. Dibenzimidin* in stark glänzenden Blättchen aus; Wasser zerlegt dies in die Säure und die Base. Mit 20 Thln. Salzsäure in geschlossenem Rohre auf 100° erhitzt liefert das Imidin Salmiak und Benzoësäure.

O. Nauen (1) erhielt *Triphenylmethylamin*, $(C_6H_5)_3CNH_2$, indem Er *Triphenylcarbinol* mit der äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid zusammenbrachte, nach der ersten stürmischen Reaction das Phosphoroxychlorid bei 120 bis 130° in einem Kohlensäurestrome abdestillirte, zu dem entstandenen *Triphenylmethylchloride* die gleiche Gewichtsmenge Naphtalin setzte und unter Erhitzen auf etwa 130° trockenes Ammoniakgas in das Gemisch leitete. Dem Reactionproducte entzieht Ligroin die Base, welche durch Einleiten von Salzsäuregas als voluminöser, naphtalinhaltiger

(1) Ber. 1884, 442.

Niederschlag gefällt wird. Behufs Reindarstellung der Base löst man diesen Niederschlag nach dem Trocknen in verdünnter Salzsäure, schüttelt das Filtrat wiederholt mit Aether aus, erhitzt zum Vertreiben des Aetherrestes, filtrirt und versetzt mit Natronlauge. Die so gefällte Base ist nach zweimaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol unter Thierkohlenzusatz rein und bildet alsdann bei 102° schmelzende, kurze, schön glänzende Prismen. Dieselbe ist nicht unzersetzt destillirbar, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff, nicht in Wasser. Das *Chlorhydrat* löst sich schwer in Wasser, noch schwerer in verdünnter Salzsäure. Aus Wasser krystallisirt es in weifsen Nädelchen. Sein *Chloroplatinat* krystalltsirt in langen gelben Nadeln. Beim Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid geht dieselbe in *Triphenylcarbinol*, $(C_6H_5)_3COH$, über.

In einer Abhandlung über die *Amido*derivate des *Triphenylmethans* (1) bestätigt C. Elbs (2) zunächst Seine früheren (3) Angaben über die Einwirkung von Ammoniak auf *Triphenylmethylbromid*. Dafs damals die Analysen des *Chloroplatinats* nicht zur Formel $[(C_6H_5)_3CNH_2 . HCl]_2 . PtCl_4$ des *Triphenylmethylamin*salzes stimmten, ist durch die Zersetzlichkeit des fraglichen Salzes beim Trocknen in der Wärme, nach der Gleichung $[(C_6H_5)_3CNH_2 . HCl]_2 . PtCl_4 + 2 H_2O = 2 (C_6H_5)_3COH + (NH_4Cl)_2 . PtCl_4$, begründet. Diese Zersetzung erfolgt so leicht, dafs schon der beim Filtriren einer alkoholischen Lösung der Verbindung in kaltes Wasser entstehende gelbe Niederschlag zum gröfsten Theile aus Triphenylcarbinol und Ammoniumplatinchlorid besteht. Das viel beständigere *Chlorhydrat* des *Triphenylmethylamins* spaltet sich beim Kochen seiner wässerigen Lösung, namentlich in Gegenwart freier Säure, theilweise in Triphenylcarbinol und Chlorammonium. Das beim Zusammengiefsen der ätherischen Lösungen der Componenten als weifser Niederschlag ausfallende *oxals. Triphenylmethylamin* löst sich sehr schwer in heifsem Alkohol und scheidet sich daraus beim Er-

(1) Siehe die vorige Abhandlung. — (2) Ber. 1884, 701. — (3) JB. f. 1883, 467.

kalten in farblosen, harten, körnigen, bei 253° schmelzenden Krystallen aus. Auf sehr einfache Weise erhält man das Triphenylmethylamin, indem man durch die Lösung des reinen Triphenylmethylbromides in Benzol ½ Stunde lang trockenes Ammoniakgas leitet, sodann mit Wasserdampf das Benzol abtreibt und den Rückstand mit Wasser behandelt, welches das entstandene Amin als gelbliches, beim Erkalten erstarrendes Oel ungelöst läßt. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Aether ist dasselbe rein. Es resultirt bei diesem Verfahren in einer Ausbeute von 90 Proc. der theoretischen. Auf Zusatz von etwas mehr als der berechneten Menge salpetrigs. Kalium zur wässerigen Lösung des salzs. Triphenylmethylamins scheidet sich unter Stickstoffentwicklung Triphenylcarbinol aus. Derselbe Körper wird aus Lösungen der Base in Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,5 und in concentrirter Schwefelsäure durch Wasser abgeschieden. Bei Einwirkung von Pyroschwefelsäure auf das Amin entsteht dagegen eine *Sulfosäure*. Benzylchlorid reagirt mit Triphenylmethylamin unter Bildung von *salzs. Triphenylmethylbenzylamin*, welches in farblosen, bei 249° schmelzenden, leicht in Alkohol, schwer in Wasser löslichen Nadeln krystallisirt. Die daraus durch Ammoniak abgeschiedene freie Base löst sich leicht in Alkohol und Aether, und krystallisirt in bei 110° schmelzenden Prismen. — *Triphenylmethylanilin*, $(C_6H_5)_3CNHC_6H_5$, entsteht bei Zusatz überschüssigen Anilins zu einer Lösung des Triphenylmethylbromids in Benzol. Nach dem Abtreiben des Benzols durch Wasserdampf hinterbleibt die neue Base als gelbliches, krystallinisch erstarrendes Harz. Einmaliges Umkrystallisiren liefert farblose, bei 146° schmelzende Prismen, die schwer in Alkohol, leichter in Aether, sehr leicht in Benzol löslich sind. Die Salze dieser Base zerfallen noch leichter, als die des Triphenylmethylamins. Eine ätherische Lösung der Base ergiebt auf Zusatz weniger Tropfen alkoholischer Salzsäure unter Sieden des Aethers einen Niederschlag von salzs. Anilin und das Filtrat liefert beim Eindunsten Triphenylcarbinol. Wässerige Platinchloridlösung fällt aus einer alkoholischen der Base sofort Anilinchloroplatinat. Benzylchlorid erzeugt mit

dem Triphenylmethylanilin kein einheitliches Product. Um *Nitrosotriphenylmethylanilin* zu bereiten, versetzt man eine Lösung der Base in Aether mit überschüssigem Amylnitrit. Die Verbindung bildet fast farblose, concentrisch gruppirte Prismen. Sie explodirt schon bei 90° mit großer Heftigkeit, so lange sie nicht ganz rein ist, und färbt sich an der Luft dunkel. In ganz reinem Zustande dagegen ist sie luftbeständig und schmilzt bei langsamem Erwärmen unter heftigem Aufschäumen und Rothfärbung bei 156°. Bei raschem Erhitzen tritt bei 150° schwache Verpuffung ein. Die Nitrosoverbindung löst sich nur wenig in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Alkohol, fast nicht in Aether. Anf Zusatz von Platinchlorid liefert die Benzollösung des Körpers einen Niederschlag von Diazobenzolplatinchlorid, indem eine Umsetzung im Sinne der Gleichung $2(C_6H_5)_3CNNOC_6H_5 + PtCl_4 + 2HCl = 2(C_6H_5)_3COH + (C_6H_5N_2Cl)_2 . PtCl_4$ stattfindet. Durch schwaches Erwärmen einer Lösung des Nitrosoamins mit Chlorzink, Destilliren mit Kalilauge und Wasserdampf resultirt eine *Base* als dunkelblaues Pulver. Ihr *Chlorhydrat* bildet metallgrün glänzende, in Wasser mit intensiv rother Farbe lösliche Nadeln, das *Chloroplatinat*, ein schwarzrothes Pulver. Concentrirte Schwefelsäure spaltet das Triphenylmethylanilin in Triphenylcarbinol und Anilinsulfat; geschmolzene Pyroschwefelsäure dagegen führt es bei höchstens 60° glatt in eine *Tetrasulfosäure* über, deren seither untersuchte Salze in Wasser sehr leicht löslich sind. Das *Baryumsalz*, $(C_6H_4)_3CNHC_6H_4(SO_3)_4Ba_2$, wird durch Eingießen seiner concentrirten wässerigen Lösung in Alkohol als weißer krystallinischer, beim Trocknen in der Wärme zusammenbackender Niederschlag gewonnen. Die *Salze* der Sulfosäure mit den gewöhnlichen Metallen sind in Wasser sehr leicht löslich. Das *Kupfersalz*, $(C_6H_4)_3CNHC_6H_4(SO_3)_4Cu_2$, wird beim Eindunsten seiner wässerigen Lösung in moosgrünen, blumenkohlartigen Massen erhalten. Die Farbe der sauren oder neutralen Lösungen der Sulfosäure ist farblos, die der alkalischen tieforangegelb. Versetzt man eine Lösung des Baryumsalzes der Tetrasulfosäure in verdünnter Essigsäure nach dem Erwärmen auf

dem Wasserbade mit salpetrigs. Natrium, so fällt alles Baryum als Sulfat aus und das Filtrat enthält ein krystallisirendes, in Wasser sehr leicht lösliches Natriumsalz, das beim Erhitzen verpufft. — Versuche, das Triphenylmethylanilin aus *Anilin* und *Triphenylcarbinol* durch Wasserentziehung zu erhalten, waren seither erfolglos, indem sich immer complicirter zusammengesetzte Basen bildeten. — In analoger Weise, wie die Anilinbase bereitet wurde, stellte O. Wittich zufolge Elbs' Mittheilung *Triphenylmethyl-o-toluidin*, $(C_6H_5)_3CNHC_6H_4CH_3$, dar. Dasselbe krystallisirt aus Aether in glänzenden, bei 142° schmelzenden Prismen. Seine *Salze* sind schwer zu erhalten, da sehr leicht Spaltung in Triphenylcarbinol und o-Toluidinsalze eintritt. Das von Wittich in gleicher Weise gewonnene *Triphenylmethyl-p-toluidin* scheidet sich aus ätherischer Lösung beim Verdunsten in schönen, flächenreichen Krystallen vom Schmelzpunkt 177° aus. Die *Salze* dieser Base sind ebenso unbeständig wie die der vorigen. *Nitrosotriphenylmethyl-p-toluidin*, $(C_6H_5)_3CNNO C_6H_4CH_3$, scheidet sich aus einer mit überschüssigem Amylnitrit versetzten Lösung der Base in Aether nach einiger Zeit in grofsen, flachen, gelblichen, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer oder nicht löslichen Prismen aus, die bei 145 bis 148° unter Rothfärbung und Zersetzung schmelzen. Beim Erhitzen verpufft der Körper nicht.

W. Hemilian und H. Silberstein (1) berichteten gleichfalls (2) über *Triphenylamidomethan*, dessen Darstellung Sie nach derselben Methode wie Elbs (2) nur mit einigen Modificationen bewirkten. Beim Einleiten des Ammoniaks in die Benzollösung des *Triphenylmethylbromids* wurde diese erhitzt und die Operation so lange fortgesetzt, bis der Niederschlag von Bromammonium nicht mehr an Menge zunahm. Dabei ist es erforderlich, nach längerem Einleiten zu filtriren und abermals Ammoniak zuzuführen. Den Verdampfungsrückstand der Benzollösung behandelt man mit verdünnter Schwefelsäure und sodann mit viel kochendem Wasser, fällt die Lö-

(1) Ber. 1884, 741. — (2) Siehe die vorstehenden Abhandlungen.

sung mit Ammoniak und krystallisirt aus Alkohol einmal um. Der Procefs der Bildung des Triphenylamidomethans verläuft glatt nach der Gleichung $(C_6H_5)_3CBr + 2NH_3 = (C_6H_5)_3$ $C-NH_2 + NH_4Br$, dagegen bildet sich beim Ausziehen des schwefels. Salzes nach obiger Methode stets in Folge der Einwirkung des heifsen Wassers auf das *Sulfat* etwas Triphenylcarbinol, welches ungelöst bleibt. Das erhaltene Amin bildete farblose, glänzende, bei 103° schmelzende Nadeln. Beim Zusatz von wässeriger Kaliumcyanatlösung zu einer gleichen des *Chlorhydrats* des Amins fällt nicht ein *Harnstoffderivat* des letzteren, sondern die freie Base aus und in Lösung befindet sich saures kohlens. Ammonium. Schwefelkohlenstoff wirkte bei 140° weder für sich noch in Gegenwart von alkoholischer Kalilauge auf die Base ein. Die Angaben Anderer (1) über die Löslichkeitsverhältnisse und über das Verhalten der Base gegen Salpetersäure und Schwefelsäure bestätigen Dieselben. Die *Salze* (1) des Triphenylmethylamins krystallisiren wasserhaltig, lösen sich leicht in Alkohol, sehr schwer in Wasser und werden durch dieses aus alkoholischer Lösung gefällt. Dieselben besitzen stark bitteren Geschmack. Bei mäfsigem Erwärmen ihrer wässerigen Lösungen zersetzen sie sich (vgl. Elbs a. a. O.) unter Bildung von *Triphenylcarbinol* und Ammoniumsalzen. Beim Kochen des Sulfats mit Kaliumnitrit entsteht glatt dasselbe Carbinol. Das durch Versetzen der Alkohollösung der Base mit Salzsäure und Fällen mit Wasser oder durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Benzollösung des Amins zu erhaltende *Chlorhydrat*, $(C_6H_5)_3$ $CNH_2 . HCl$, krystallisirt in farblosen Prismen. Das *Chloroplatinat* (vgl. Elbs a. a. O.) erhielten Dieselben durch Zusatz von salzsäurehaltiger Platinchloridlösung und Wasser zur alkoholischen Lösung der Base in goldgelben Blättchen von der Formel $[(C_6H_5)_3CNH_2 . HCl]_2 . PtCl_4 . 7^1/_2 H_2O$, die langsam über Schwefelsäure, vollständig bei 110° das Krystallwasser abgaben. Das atlasglänzende, weifse Blättchen bildende *salpeters. Salz* verpufft beim Erhitzen unter völliger Zersetzung. Das *Sulfat* erscheint aus

(1) Siehe die vorstehenden Abhandlungen.

verdünntem Alkohol in derben, körnigen Aggregaten. Chloracetyl erzeugt beim Erhitzen mit der Base auf 100° Triphenylcarbinol. Beim mäfsigen Erwärmen auf dem Wasserbade mit jenem Reagens oder mit Essigsäureanhydrid (Nauen, a. a. O., hatte mit diesem gekocht) entsteht dagegen *Monoacetyltriphenylmethylamin*, $(C_6H_5)_3CNHC_2H_3O$, welches sich durch Eingiefsen der Lösung in kaltes Wasser und wiederholtes Umkrystallisiren der Fällung aus Alkohol in feinen farblosen, bei 207 bis 208° schmelzenden, leicht in Aether und Chloroform, schwerer in Alkohol löslichen Nadeln gewinnen läfst. Ein *Ditriphenylmethylamin*, $[(C_6H_5)_3]_2CNH$, konnte aus Triphenylmethylamin und Triphenylmethylbromid weder in wasserfreier Benzollösung noch auch durch Zusammenschmelzen erhalten werden. Ueberschüssiges Jodmethyl erzeugt mit Triphenylmethylamin in der Wärme unter Erstarren der Masse anscheinend mehrere substituirte Jodammoniumsalze, deren Basen sich nicht isoliren liefsen. — Die Salze des mono- und dimethylirten Triphenylmethylamins sind noch viel weniger beständig als die des Triphenylmethylamins selbst, die monophenylirte Base giebt überhaupt keine Salze mehr. Zur Darstellung von *Monomethyltriphenylmethylamin*, $(C_6H_5)_3CNHCH_3$, leitet man trockenes Methylamingas in eine heifse Benzollösung des Triphenylmethylbromids ein, dampft das Filtrat auf dem Wasserbade ein und krystallisirt den klebrigen Rückstand wiederholt aus Alkohol, zuletzt aus Ligroïn um. Die farblosen Prismen schmelzen bei 73° und lösen sich leicht in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, nicht in Wasser. Das *salzs. Salz* fällt beim Einleiten von Salzsäuregas in die wasserfreie Benzollösung der Base als weifser krystallinischer Niederschlag aus, der sich leicht in Alkohol, sehr schwer in Wasser löst und beim Kochen mit letzterem schnell in Triphenylcarbinol und salzs. Methylamin zerfällt. Das *Platindoppelsalz* wird auf Zusatz von Platinchlorid und Wasser zur alkoholischen Lösung des Chlorhydrats als gelbe prismatische Krystalle gefällt. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es zunächst in Platinchlorid und salzs. Methyltriphenylmethylamin und dieses später weiter in Triphenylcarbinol und salzs. Methylamin. Das Chloro-

platinat enthält nach dem Trocknen über Schwefelsäure 6 Mol. Wasser. *Dimethyltriphenylmethylamin*, $(C_6H_5)_3CN(CH_3)_2$, läfst sich analog der vorigen Base aber unter Anwendung von Dimethylamingas gewinnen. Die Base krystallisirt aus Ligroïn bei freiwilligem Verdunsten in grofsen farblosen Krystallaggregaten vom Schmelzpunkt 97°, die sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln aufser Wasser leicht lösen. Das *Salz* fällt beim Einleiten von trocknem Chlorwasserstoff in eine Benzollösung der Base in krystallinischer Form aus. Bei mäfsigem Erwärmen der wässerigen Lösung scheidet sich Triphenylcarbinol aus. Das *Chloroplatinat* (wasserfrei) wird beim Stehenlassen der alkoholischen Lösung des Chlorhydrats mit Platinchlorid als krystallinischer dunkelgelber Niederschlag gewonnen. *Monophenyltriphenylmethylamin*, $(C_6H_5)_3CNHC_6H_5$, entsteht beim Versetzen einer Benzollösung von Triphenylmethylbromid (1 Mol.) mit einer gleichen von Anilin (2 Mol.). Um die Reaction zu Ende zu führen, ist es räthlich kurze Zeit auf dem Wasserbade zu erwärmen. Der Verdampfungsrückstand der Benzollösung wird zunächst mit warmem Alkohol ausgezogen, sodann wiederholt aus Aetheralkohol oder Ligroïn umkrystallisirt. Die aus Aetheralkohol erhaltenen schönen farblosen, mimethisch-hexagonalen Prismen schmelzen bei 144,5°, lösen sich sehr schwer in Alkohol, etwas leichter in Aether und Ligroïn, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Salze bildet dieser Körper nicht mehr. Concentrirte Säuren spalten ihn schon in der Kälte in Triphenylcarbinol und ein Anilinsalz, besonders leicht Salzsäuregas beim Einleiten in eine Benzollösung der Verbindung. Wässerige Salzsäure läfst die Substanz auch beim Kochen unzersetzt und ungelöst, Essigsäure dagegen ruft obige Umsetzung leicht hervor. — Dieselben untersuchten ferner die Einwirkung der Halogene auf die oben besprochenen Basen. Jod liefert Additionsproducte, ebenso aber weniger glatt Brom, während Chlor substituirend auf die Triphenylcarbylgruppe unter Abspaltung der Amidogruppe einwirkt. Beim Vermischen der Schwefelkohlenstofflösungen von Triphenylmethylamin und Jod scheiden sich nach einiger Zeit sehr schön ausgebildete grofse Kry-

stalle zweierlei Art aus, nämlich grofse durchsichtige dunkelrothe Prismen und schwarze metallglänzende undurchsichtige Säulen, wovon die letzteren leichter in Schwefelkohlenstoff löslich sind und mehr Jod enthalten als jene. Durch Anwendung eines Ueberschusses an Jod konnte die Bildung der rothen Krystalle nicht vermieden werden. Wendet man statt Schwefelkohlenstoff Chloroform an, so entstehen nur die rothen Krystalle, dagegen scheiden sich aus einer Chloroform- oder Schwefelkohlenstofflösung der rothen Krystalle auf Ligroïnzusatz undurchsichtige metallglänzende Blättchen von der Zusammensetzung jener schwarzen Krystalle aus. Beide Krystallarten sind Additionsproducte von Jod mit dem Triphenylmethylamin und liefern beim Schütteln ihrer Schwefelkohlenstofflösung mit fein vertheiltem Silber oder Quecksilber glatt die ursprüngliche Base. Die rothen Krystalle genügen der Formel $(C_6H_5)_3CNH_2 . J_2$ eines *Triphenylmethylamindijodides*. Der Körper löst sich schwer in Chloroform, etwas leichter in Schwefelkohlenstoff, fast nicht in Ligroïn. Er verliert bei sehr langem Liegen an der Luft etwas Jod, wobei die Krystalle matt werden. Alkohol löst das Product unter Zersetzung sehr leicht. Die schwarzen Krystalle haben nach dem Trocknen an der Luft die Zusammensetzung $[(C_6H_5)_3CNH_2]_2J_6$. Sie riechen deutlich nach Jod und geben dieses unter Mattwerden bei längerem Liegen an der Luft ab. Ligroïn löst dieselben nicht, warmer Schwefelkohlenstoff leicht, Alkohol unter Zersetzung. — Schwefelkohlenstoff- oder besser Chloroformlösungen des *Triphenylmethylamins* liefern mit einer Bromlösung beim Stehen in der Kälte kleine körnige dunkelgelbe bis rothe, nicht in Ligroïn, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff lösliche Krystalle. Kalter Alkohol löst in der Kälte leicht mit gelber Farbe, beim Erwärmen tritt Entfärbung ein, es entweicht Aldehyd und Triphenylmethylaminbromhydrat entsteht. Beim Kochen der Krystalle mit Benzol entstehen neben bromwasserstoffs. Triphenylmethylamin gebromte Benzole. Die Krystalle besitzen nach kurzem Trocknen an der Luft die Formel $(C_6H_5)_3CNH_2 . Br_2$. — Chlor zersetzt das Triphenylmethylamin in Benzollösung vollkommen, es fällt Chlor-

ammonium aus und das Filtrat liefert durch Eindampfen und Umkrystallisiren Triphenylcarbinol. — Die Jodadditionsproducte der methylirten Triphenylmethylamine sind einigermafsen beständig, die Bromadditionsproducte nicht. Chlor wirkt auch bei diesen Basen völlig zersetzend. Ein Jodadditionsproduct, $[(C_6H_5)_3CNHCH_3]_2J_7$, des *Monomethyltriphenylmethylamins* scheidet sich aus den gemischten Schwefelkohlenstofflösungen der Base (2,5 g) und von Jod (3 g) nach 24 Stunden in blauschwarzen, langen, metallglänzenden Nadeln aus. — Das in ähnlicher Weise erhaltene Jodadditionsproduct aus *Dimethyltriphenylmethylamin* bildet sehr kleine, grauschwarze, an der Luft unter Jodverlust leicht braun werdende Nadeln. Das Additionsproduct riecht nach Jod und verliert solches bei längerem Waschen mit Schwefelkohlenstoff oder Ligroïn zum Theile, so dafs der Jodgehalt verschiedener Präparate zwischen 69 und 72 Proc. schwankte. Jedenfalls betrug derselbe aber mehr als 4 Atome Jod auf 1 Mol. Base. — *Monophenyltriphenylmethylamin* liefert mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung bromwasserstoffs. Dibromanilin und Triphenylcarbinol. Jod ruft unter gleichen Umständen die Abscheidung bräunlich gelber Blättchen hervor, während in Lösung nicht untersuchte Producte bleiben. Den Blättchen wird ihr Jodgehalt (51 Proc.) durch Silber nur zum Theile entzogen, wobei nicht Phenyltriphenylmethylamin, sondern ein amorpher, bei 200° noch festbleibender jodhaltiger Körper von unbekannter Natur entsteht.

O. Fischer und C. Schmidt (1) berichteten über die Condensation von *o-Nitrobenzaldehyd* mit *Dimethyl-* und *Diäthylanilin*, sowie von *Vanillin* mit ersterer Base. Die Darstellung des *o-Mononitrotetramethyldiamidotriphenylmethans* (2) geschieht zweckmäfsig in folgender Weise. Man erhitzt 1 Thl. o-Nitrobenzaldehyd mit 3 bis 4 Thln. Dimethylanilin unter allmählichem Zusatze von 1 Thl. Chlorzink auf dem Wasserbade. Die

(1) Ber. 1884, 1889; vgl. C. Schmidt: Ueber Condensationsproducte aromatischer Basen. Inaugural-Dissertation, München. — (2) JB. f. 1882, 559.

Temperatur der Schmelze soll 100° nicht übersteigen, da sonst Verharzung eintritt. Das mit Wasser versetzte Rohproduct wird nunmehr mit Wasserdampf behandelt, das zurückbleibende gelbe Pulver mit wenig Alkohol ausgekocht und aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol umkrystallisirt. Die resultirenden schönen goldgelben Prismen schmelzen nicht bei 155°, wie früher angegeben, sondern bei 159 bis 160°. Die aus Benzol zu erhaltenden großen Krystalle schließen kein Krystallbenzol ein. Suspendirt man das Product in Wasser, setzt die zur Salzbildung und zur Umsetzung nöthige Menge 50 procentige Schwefelsäure (3 Mol.) und in der Kälte allmählich etwas mehr als die berechnete Menge fein geschlämmtes Bleihyperoxyd zu, erhitzt einige Stunden lang auf dem Wasserbade und versetzt das erkaltete Filtrat mit Kochsalz, so fällt das Sulfat der *o-Nitromalachitgrünfarbbase* als grüner Niederschlag aus. Um die freie Farbbase zu gewinnen, löst man das Salz in heißem Wasser, setzt Natronlauge zu und nimmt nach dem Erkalten die suspendirte Base mit Aether oder Benzol auf. Aus der mit Aetzkali getrockneten, concentrirten ätherischen Lösung erscheint die Farbbase in kleinen, rothgelben, starkglänzenden, in reinem Zustande bei 163° schmelzenden Krystallen. Die Base wird leicht von Benzol, ziemlich leicht von Aether und Alkohol, schwer von Ligroïn aufgenommen. Die neutralen *Salze* färben intensiv grün mit stark bläulicher Nüance. Das aus der Nitroleukobase durch Reduction mit Zink und Salzsäure bereits früher erhaltene *o-Amidotetramethyldiamidotriphenylmethan* oder *Tetramethyltriamidotriphenylmethan* (1) isolirt man am besten durch Uebersättigen der Reductionsflüssigkeit mit starkem Ammoniak und sofortiges Ausschütteln mit Benzol. Durch Trocknen der Benzollösung mit Aetzkali, Concentriren derselben, Versetzen mit Petroleumäther und langsames Verdunstenlassen erhält man die Amidobase in prächtigen, farblosen, benzolhaltigen Krystallen vom Schmelzpunkt 134 bis 135°. Die frühere Angabe (1), daſs die Base bei gelinder Oxydation einen röthlichbraunen

(1) JB. f. 1882, 559.

Farbstoff liefere, ist dahin zu berichtigen, dafs die verschiedenen Oxydationsmittel gegen diese Verbindung ein ganz verschiedenes Verhalten zeigen. Blei- und Manganhyperoxyd erzeugen in Gegenwart von Mineralsäuren eine vorübergehende blaue, in essigsaurer Lösung eine intensiv blaue Färbung. Chloranil liefert in essigsaurer alkoholischer Lösung eine sehr schön blaue Lösung. Syrupöse Arsensäure bildet bei 130 bis 150° einen rothbraunen *Farbstoff*, dessen Base vielleicht ein *methylirtes Chrysanilin* ist. Die acetylirte Leukobase ergiebt hingegen bei der Oxydation mit Bleihyperoxyd und Schwefelsäure in der Wärme einen malachitgrünen *Farbstoff*, aus dem Alkali die Base eines grünen Farbstoffes von blauer Nuance abscheidet. Letzterer enthält kein Acetyl mehr und ist wahrscheinlich das normale Oxydationsproduct, das *o-Amidomalachitgrün (o-Amidotetramethyldiamidotriphenylcarbinol)*. Die *Monoacetylleukobase*, $C_{25}H_{29}N_3O$, scheidet sich aus ihrer, mit etwas Ligroïn versetzten, trockenen Benzollösung beim Verdunsten in diamantglänzenden, bei 186° schmelzenden Krystallen aus. Das o-Amidotetramethyldiamidotriphenylcarbinol krystallisirt aus absolutem Aether in schönen, glänzenden, bei 190 bis 191° schmelzenden Prismen. Seine Salze geben mit Wasser schön blaugrüne Lösungen. — Bei der Condensation von o-Nitrobenzaldehyd und *Diäthylanilin* zu *o-Mononitrotetraäthyldiamidotriphenylmethan* ersetzt man zweckmäfsig das Chlorzink durch concentrirte Salzsäure, entwässerte Oxalsäure oder Chlorcalcium. 1 Thl. des Aldehyds wird mit 3 bis 4 Thln. Diäthylanilin und $1^1/_2$ Thln. wasserfreier Oxalsäure einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, sodann destillirt man mit Wasserdampf ab und isolirt die Base in analoger Weise wie oben. Dieselbe bildet rothgelbe, bei 109 bis 110° schmelzende, grofse, nach der Verticalaxe säulenförmige Krystalle. Bei der Oxydation liefert diese Nitroleukobase ein stark blaustichiges Grün. Die Amdobase erhält man genau in der oben für die entsprechende Methylverbindung beschriebenen Weise. Dieselbe, das *o-Amidotetraäthyldiamidotriphenylmethan* oder *Tetraäthyltriamidotriphenylmethan*, krystallisirt aus Benzol in schönen, aus Nadeln gebildeten, kugeligen Aggregaten vom

Schmelzpunkt 136°. Sie zeigt bei der Oxydation dasselbe Verhalten wie die entsprechende Methylverbindung. — Um *Vanillin* mit Dimethylanilin zu condensiren, löst man es in diesem, trägt trocknes Chlorzinkpulver langsam ein, erwärmt 15 bis 20 Stunden auf dem Wasserbade, sodann noch 2 bis 3 Stunden auf 105 bis 110°. Die nach dem Abtreiben mit Wasserdampf bleibende Flüssigkeit setzt beim Erkalten eine feste Masse ab, die mit Aether ausgeschüttelt wird. Aus der ätherischen Lösung scheiden sich bei langsamem Verdunsten schwach rosa gefärbte Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisiren aus Aether rein sind, bei 135 bis 136° schmelzen, sich leicht in Benzol und Alkohol, schwer in kaltem, leichter in heißem Aether lösen. Mit Bleihyperoxyd in schwefelsaurer oder mit Chloranil in alkoholischer Lösung oxydirt, liefert der Körper violette Flüssigkeiten mit eigenthümlichem Dichroïsmus.

Zufolge K. Haushofer (1) krystallisirt das *o-Mononitrotetramethyldiamidotriphenylmethan* (2) monosymmetrisch. a : b : c ist = 1,1795 : 1 : 0,5262, β = 85°00′. Die aus Alkohol gewonnenen feinen goldgelben Prismen zeigen die Combinationen p = ∞P (110), a = ∞P∞ (100), r = −P∞ (101) und q = P∞ (011). Große aus Benzol erhaltene Krystalle zeigen nur die Flächen p und r. Die Fundamentalwinkel sind (100) : (101) = 61°50′, (101) : (011) = 35°29′ und (011) : (01̄1) = 55°19′.

O. Fischer (3) machte auf die, in der Technik bereits bekannten Schwierigkeiten bei der Darstellung des *Tetraäthyldiamidotriphenylmethans* mit Hülfe von Benzaldehyd, Diäthylanilin und Chlorzink aufmerksam. Der Vorschlag von R. Anschütz (4), bei der Condensation von Aldehyden mit aromatischen Basen das Chlorzink durch wasserfreie Oxalsäure zu ersetzen, ist für das *Brillantgrün* brauchbar aber nicht neu, denn man arbeitet schon seit Jahren in dieser Weise im Großen.

K. Haushofer (5) untersuchte das *schwefels. Tetraäthyl-*

(1) Ber. 1884, 1890; Zeitschr. Kryst. 9, 531. — (2) Dieser JB. S. 756 f. — (3) Ber. 1884, 1893. — (4) Dieser JB. S. 474. — (5) Zeitschr. Kryst. 9, 534.

*diamidotriphenylcarbinol (Brillantgrün)*, $C_{27}H_{32}N_2 . H_2SO_4$, krystallographisch. Das System ist das rhombische, a : b : c = 0,9815 : 1 : 1,5621. Es zeigten sich die Combinationen ∞P (110), P̆∞ (011) und ¹/₆P̄∞ (106). Die Fundamentalwinkel waren (011) : (01̄1) = 114°45′ und (110) : (11̄0) = 88°56′. Die Krystalle besitzen in hohem Grade das Vermögen eines orientirten Reflexionspleochroïsmus.

Derselbe (1) fand die Krystalle des *o-Mononitrotetraäthyldiamidotriphenylmethans* (2) dem asymmetrischen Systeme angehörig. a : b : c war = 0,7720 : 1 : 0,8037, $\alpha$ = 100°55′, $\beta$ = 95°52′ und $\gamma$ = 94°38′. Die Combinationen ∞P′ (110), ∞′P (11̄0), ∞P̄∞ (100), ∞P̆∞ (010), 0P (001) und ′P̆,∞ (011̄) wurden beobachtet. Die Fundamentwinkel waren (001) : (01̄0) = 101°21′, (001) : (100) = 83°21′, (100) : (01̄0) = 94°38′, (01̄0) : (01̄1) = 58°21′ und (11̄0) : (01̄0) = 55°38′.

R. Möhlau (3) hat das *Chlorzinkdoppelsalz* des *Methylenweifs* neuerdings (4) untersucht und seine Zusammensetzung jetzt der Formel $C_{16}H_{19}N_3S . 2 HCl . ZnCl_2$ entsprechend gefunden. In Betreff der Structurformel des *Methylenweifs* und *Methylenblau* giebt Derselbe Seine frühere (4) Ansicht auf und adoptirt die Bernthsen's (5), wonach das Methylenweifs ein *Tetramethyldi-p-amidothiodiphenylamin* ist und das *Chlorhydrat* des Blau's die Formel $N_{[1]}=[-C_6H_3N_{[4]}(CH_3)_2-S-C_6H_3N_{[4]}(CH_3)_2Cl-]$ besitzt.

Neue Versuche von A. Bernthsen (6) haben ergeben, dafs das *Thiodiphenylamin* thatsächlich (7) die Muttersubstanz des Lauth'schen (8) *Violetts* und des *Methylenblau*'s ist, dafs die Leukobase jenes Violett's, welche Bernthsen (5) Lauth'sches *Weifs* nennt, *Diamidodithiodiphenylamin* und das *Methylenweifs* *Tetramethyldiamidothiodiphenylamin* ist. Diefs ergiebt sich

(1) Ber. 1884, 1894; Zeitschr. Kryst. 9, 582. — (2) Dieser JB. S. 758. — (3) Ber. 1884, 102. — (4) JB. f. 1883, 1820. — (5) JB. f. 1883, 1818 f. — (6) Ber. 1884, 611. — (7) Vgl. JB. f. 1883, 1819. — (8) JB. f. 1876, 1185; vgl. auch JB. f. 1879, 1170.

aus den nachfolgenden Untersuchungen. — Trägt man fein gepulvertes Thiodiphenylamin langsam in Salpetersäure (20 Thle.) vom spec. Gewicht 1,44 ein, welche so weit gekühlt wird, dafs während der Nitrirung die Temperatur 8° nicht übersteigt, so entsteht zunächst eine gelbrothe Flüssigkeit, aus welcher sich bald darauf ein gelber krystallinischer Körper ausscheidet. Zur völligen Ausscheidung des letzteren läfst man die Flüssigkeit über Nacht stehen. Die auskrystallisirte Verbindung wird mit verdünnter Salpetersäure und mit Wasser gewaschen, sodann mit Alkohol ausgekocht. Das so resultirende hellgelbe Pulver löst sich wenig in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, dagegen kann es aus heifsem Anilin in gelbrothen Nädelchen oder kleinen Prismen krystallisirt erhalten werden. Die Verbindung ist ein Dinitrodiphenylaminsulfoxyd, $NH=[-C_6H_3(NO_2)-SO-C_6H_3(NO_2)-]$, und zwar nennt sie Bernthsen zum Unterschiede von dem in der Mutterlauge beim Nitriren verbliebenen (β-)Derivate *α-Dinitrodiphenylaminsulfoxyd.* Verdünnt man bei der Nitrirung mit Eisessig, so entsteht aufser diesen beiden Dinitrokörpern auch ein niedriger nitrirtes Product, welches sogar in vorwaltender Menge sich bildet, wenn man ein Gemisch von 20 Thln. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,4 mit 4 Thln. Wasser und 45 Thln. Eisessig in Anwendung bringt. Es wurde nämlich beim Umkrystallisiren des so erhaltenen Nitroderivats aus Anilin ein anscheinend einheitlicher Körper gewonnen, dessen Zusammensetzung auf ein Gemisch von 2 Thln. Di- und 7 Thln. *Mononitrodiphenylaminsulfoxyd* hindeutete. Das α-Dinitroderivat geht bei der Reduction mit Zinnchlorür, von welchem es 7 Moleküle bedarf, in heifser salzs. Lösung in eine farblose Verbindung der Formel $C_{12}H_7(NH_2)_2NS$ (Lauth'sches *Weifs*) über, welche Eisenchlorid in ein violettes Product überführt, das Zinnchlorür wieder entfärbt. Alkalien lösen das α-Dinitroproduct mit blutrother Farbe, Säuren fällen es wieder aus. — Das bei der Nitrirung des Thiodiphenylamins in der Mutterlauge verbleibende *β-Dinitrodiphenylaminsulfoxyd* wird durch Wasserzusatz als braungelbe Masse gefällt, welche nach dem Auskochen mit Alkohol ein schön hellgelbes Pulver bildet. — Durch Ni-

triren von *Monoacetylthiodiphenylamin* mit 7,5 Theilen eines Gemisches aus gleichen Theilen Eisessig und rauchender Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,5 entsteht *α-Dinitroacetyldiphenylaminsulfoxyd*, $C_{12}H_6(NO_2)_2N(C_2H_3O)SO$. Dasselbe bildet ein hellgelbes, schon in ganz verdünnter Kalilauge (1 : 300) mit gelbrother Farbe lösliches Pulver, welches bei der Reduction der Hauptmenge nach in die Leukobase des Lauth'schen Violetts übergeht. — Das *Methylthiodiphenylamin* verhält sich beim Nitriren ähnlich der nicht methylirten Base. — Durch Reduction der beiden Dinitrodiphenylaminsulfoxyde mit Zinnchlorür entstehen die Leukobasen von violetten Farbstoffen, so bildet sich aus dem α-Dinitroderivat die Leukobase des Lauth'schen Violetts. Da diese Reductionsproducte sich leicht wieder oxydiren, also schwer rein darzustellen sind, so wurden sie direct in die Farbstoffe verwandelt und diese untersucht. Zum Zwecke der Reduction der Dinitroproducte erhitzt man diese mit Zinnchlorür und Salzsäure unter Zusatz von metallischem Zinn bis eine klare farblose Flüssigkeit erhalten wird. Zur Oxydation der nun vorhandenen Leukobasen fällt man zuerst das Zinn durch Zink aus, verdünnt und versetzt mit Eisenchlorid. Es scheiden sich dann die Farbstoffe in Form der Chlorzinkdoppelsalze ihrer Chlorhydrate in braunvioletten Flocken aus, welche mit Kochsalzlösung gewaschen werden. Um die freien Basen zu erhalten, behandelt man die Zinksalze mit überschüssigem Alkali. Der aus α-Dinitrodiphenylaminsulfoxyd entstehende Farbstoff ist identisch mit dem nach Lauth (a. a. O.) aus p-(β-)Phenylendiamin mit Hülfe von Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid zu erhaltenden *Violett*. Beide Körper sind in wenig Salzsäure mit violetter Farbe löslich, die ein Ueberschuss von starker Salzsäure in ein Blau überführt. Concentrirte Schwefeläure löst mit grüner Farbe, die auf Wasserzusatz zunächst in Blau, bei fortgesetztem Zusatze in Violett übergeht. Die Lösungen der Farbbasen in Alkohol sind violett und fluoresciren schön rothbraun, beim Erhitzen nehmen sie eine mehr rothe Färbung an. Die Leukobasen krystallisiren aus verdünntem heissem Alkohol in schwach gelben Nadeln oder Blättern und

lösen sich wenig in Wasser und Aether. Das schwefels. Salz ist in Wasser schwer löslich. Statt der von Koch (1) aufgestellten Formel $C_{24}H_{20}N_6S_2$ nimmt Bernthsen $C_{12}H_9N_3S$ an und zwar auf Grund neuer Analysen und zu Folge der obigen Synthese des Farbstoffes. Die Leukobase hat die Formel $C_{12}H_{11}N_3S = C_{12}H_7(NH_2)_2NS$. Das Chlorhydrat der Farbbase, $C_{12}H_9N_3S.HCl$, enthält nach Bernthsen kein Krystallwasser; Koch (a. a. O.) hatte dagegen die Formel $C_{24}H_{20}N_6S_2.2HCl.4H_2O$ angegeben. — Das aus dem *β-Dinitrodiphenylaminsulfoxyd* resultirende (β-) *Violett* ist von viel rötherer Nuance als das Lauth'sche, färbt violettroth und giebt mit überschüssiger concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure violettrothe, nicht aber blaue oder grüne Lösungen. Das Chlorhydrat dieser Base ist in Wasser viel löslicher als das der Lauth'schen; seine Formel ist $C_{12}H_9N_3S.2HCl$, wonach die β-Base abweichend von der α-Base zweisäurig ist. Das Salz krystallisirt in dunklen Nadeln aus Wasser. Die Base ist sehr wenig in Wasser, mehr in Alkohol, wenig in Benzol und Chloroform in der Kälte, besser in der Wärme, kaum in kaltem, wenig in heißem Ligroïn löslich. — Das oben erwähnte Gemisch von Mono- und Dinitrodiphenylaminsulfoxyd ergiebt durch Reduction und nachfolgende Oxydation ein Violett, welches röther als das Lauth'sche ist. — Die Nitroproducte aus Methylthiodiphenylamin geben bei der Reduction farblose Basen, die zum Theile mit Zinnchlorür und Chlorzink farblose, gut krystallisirende Salze liefern. In der Lösung dieser Salze ruft wenig Eisenchlorid nach dem Entzinnen eine blaugrüne Färbung hervor. — Dem Producte der Einwirkung von Jodmethyl auf Methylenweiß giebt Bernthsen statt der früher (a. a. O) mitgetheilten $C_{16}H_{20}(CH_3)N_3S.2CH_3J$ oder $C_{19}H_{29}N_3SJ_2$ jetzt die Formel $C_{19}H_{27}N_3SJ_2$. Dasselbe Product erhielt J. Simon durch längeres Erhitzen von Lauth'schem Weiß mit Jodmethyl und Methylalkohol auf 90 bis 100°. Der Körper löst sich wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser, wenig in Alkohol. Warme

(1) JB. f. 1879, 1170 f.

Natronlauge zersetzt die Verbindung nicht. Die Formel der Substanz löst Bernthsen auf in $CH_3J.N(CH_3)_2$ $C_6H_3\langle^{S}_{N(CH_3)}\rangle C_6H_3N(CH_3)_2.CH_3J$, wonach diese ein *Pentamethyldiamidothiodiphenylamindijodmethylat* wäre. Dem (salzs.) Lauth'schen *Violett* kommt wahrscheinlich die Formel $N=[-C_6H_3(NH_2)-S-C_6H_3(NH.HCl)-]$ und dem (salzs.) *Methylenblau* die Formel $N(CH_3)_2-C_6H_3-S-C_6H_3N(CH_3)_2Cl$ (mit $-N\langle$ Brücke) zu, da die Leukobasen dieser Farbstoffe auf Grund der vorstehenden und der früher von Demselben (a. a. O.) mitgetheilten Versuche als *Diamidothiodiphenylamin* resp. *Tetramethyldiamidothiodiphenylamin* anzusehen sind. Dieser Auffassung der Basen der beiden Farbstoffe als Ammoniak — beziehungsweise Ammoniumbase — entspricht der Umstand, daſs die Violettbase aus ihren Salzlösungen durch Ammoniak gefällt und dann in Aether gelöst werden kann, während die Blaubase nicht sofort ausfällt und nicht von Aether gelöst wird. Die schwefelhaltigen Farbstoffe aus Thiodiphenylmethan stehen ihrem chemischen Charakter nach in der Mitte zwischen den Triphenylmethanfarbstoffen und den Azofarben. Aus der Bildung des Lauth'schen Violetts aus p-Phenylendiamin und des Methylenblau's aus p-Amidodimethylanilin folgert Bernthsen die Parastellung des in ihren obigen Formeln den beiden Benzolkernen gemeinsamen Stickstoffatomes zu den beiden anderen Stickstoffatomen. Für das isomere *Violett* aus $\beta$-Dinitrodiphenylaminsulfoxyd hält Derselbe die Formel $N=[-C_6H_4-S-C_6H_2(NH.HCl, NH_2.HCl)-]$ für die wahrscheinliche.

O. Fischer und E. Täuber (1) machten in einer Abhandlung „Zur Kenntniſs des *Flavanilins*" (2) weitere Mittheilungen (3) über die Oxydation des *Flavenols*. Um *Picolintricarbonsäure* (3) zu erhalten, muſs Flavenol mit 9 Mol. (nicht

(1) Ber. 1884, 2925. — (2) JB. f. 1882, 1491. — (3) JB. f. 1883, 732.

9 Thln., wie in der früheren Abhandlung (1) irrthümlich gestanden hatte) Kaliumpermanganat behandelt werden. Neben jener Säure entsteht in erheblicher Menge Oxalsäure. In den Lösungen des picolintricarbons. Ammoniums erzeugen essigs. und schwefels. Kupfer keine Niederschläge. Läfst man auf eine Lösung von Flavenol in wenig verdünnter Natronlauge 11 Mol. Permanganat in 5 procentiger wässeriger Lösung unter schliefslichem mehrtägigem Erhitzen reagiren, so entsteht eine *Pyridintetracarbonsäure*, $C_9H_5NO_8$, die mit der von R. Michael (2) aus *Collidinmonocarbonsäure* erhaltenen identisch ist. Zu ihrer Abscheidung engt man das mit Salpetersäure neutralisirte Filtrat vom Manganniederschlage etwas ein, fällt mit salpeters. Blei, zerlegt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff, fällt aus dem Filtrate die Oxalsäure durch Chlorcalcium und schlägt die Tetracarbonsäure durch Kupferacetat nieder. Die aus dem Kupfersalze durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure krystallisirt aus concentrirter wässeriger Lösung in feinen wasserhaltigen Nadeln, die das Krystallwasser erst bei tagelangem Erhitzen auf 115° ganz abgeben. Die nur bei 100° getrocknete Säure schmilzt bei 187° (3), die völlig wasserfreie erst bei 227° unter Zersetzung. In der wässerigen Lösung der freien Säure erzeugt Chlorcalcium nach einiger Zeit schwachen, Chlorbaryum sofort starken Niederschlag, Eisenvitriol eine kirschrothe Färbung, Eisenchlorid eine schmutzig weifse Fällung, Kupfersalz eine hellgrüne, auch in heifser Essigsäure unlösliche Fällung. Salpeters. Silber fällt aus der Lösung des Ammoniumsalzes ein weifses *Silbersalz*, $C_9HAg_4NO_8 . H_2O$, das sich beim Erhitzen in der von Michael angegebenen Weise plötzlich zersetzt. Das *Baryumsalz*, $C_9HBa_2NO_8 . H_2O$, hält das Krystallwasser selbst bei 170° vollständig zurück. — Auch die aus Flavenol entstehende *Picolintricarbonsäure* ist mit der von Michael aus *Collidincarbonsäure* erhaltenen identisch, denn beide Säuren liefern

(1) JB. f. 1883, 782. — (2) Dieser JB. S. : Säuren der Fettreihe. — (3) Michael gab für Seine Säure 188° an.

bei weiterer Oxydation die soeben besprochene Pyridintetracarbonsäure.

O. Fischer und G. Körner (1) ist es gelungen, durch Synthese die Natur des *Chrysanilins* oder *Phosphins* der *Fuchsinschmelze* klarzustellen. Zufolge der Mittheilung Derselben hat W. Claus gefunden, dafs Salzsäure bei 160 bis 180° das Chrysanilin glatt in Salmiak und eine neue Substanz spaltet, welche an Stelle einer Amidogruppe im Chrysanilin ein Hydroxyl enthält (*Chrysophenol*). Wird dieser neue Körper der *Oxydation* unterworfen, so entsteht zufolge Fischer und Körner eine krystallisirte Säure, die mit Kalkhydrat destillirt intensiven Geruch nach Pyridinbasen giebt. Chrysanilin liefert bei directer Oxydation nicht diese Säure. Da es gelang, aus dem Chrysanilin Phenylacridin (2) zu erhalten und zufolge einer neuen, später zu erwähnenden Synthese jenes gelben Farbstoffs halten Fischer und Körner das Chrysanilin für *Diamidophenylacridin*. — Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Chrysophenols diente ein technisches Phosphin, welches folgendermafsen gereinigt wurde. Die trockene rohe Base wurde mit Benzol ausgekocht, die aus dem schön fluorescirenden Filtrate in sternförmig gruppirten goldgelben Blättchen oder Nadeln auskrystallisirende *Benzolverbindung* (+ $C_6H_6$) mit verdünnter Schwefelsäure zur Entfernung des Benzols gekocht, mit Natronlauge gefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Das so erhaltene, lange goldgelbe Nadeln bildende, reine Chrysanilin $C_{19}H_{15}N_3 . 2 H_2O$ ist sehr beständig und kann in kleinen Mengen unzersetzt destillirt werden. Die wasserfreie Base schmilzt bei 267 bis 270°. Um das *Chrysophenol* zu gewinnen, erhitzt man nach Claus' Vorschrift das Chrysanilin mit 3 bis 4 Thln. concentrirter Salzsäure unter Druck einige Stunden auf 180°, löst das gelbe Krystalle der Salzsäureverbindung des Phenols enthaltende Reactionsproduct in Wasser, giefst diese Lösung in stark verdünnte Natronlauge und neutralisirt das Filtrat genau

(1) Ber. 1884, 203; ausführlicher Ann. Chem. 226, 175. — (2) JB. f. 1883, 679.

mit Salzsäure. Das so in Gestalt eines gelbrothen Niederschlags ausfallende Chrysophenol hat starkes Färbevermögen. Mit manchen Säuren bildet es schwerlösliche *Salze* — so mit Schwefelsäure und *Salzsäure* —, die aus kochendem Wasser leicht umkrystallisirt werden können und dann prächtige hellgelbe, strahlig oder warzenförmig gruppirte Krystallaggregate bilden. Das durch kohlens. Natrium aus dem reinen Chlorhydrat abgeschiedene, sodann aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Phenol bildet kleine gelbrothe Nadeln, die lufttrocken 2 Mol. Krystallwasser enthalten = $C_{19}H_{14}N_2O . 2 H_2O$. Wasser, Benzol und Aether lösen die Verbindung schwer, Alkohol und ätzende Alkalien leicht, kohlens. Alkalien nicht. — Die Gewinnung des *Phenylacridins* aus dem Chrysanilin gelingt in folgender Weise, wobei man sich der aus dem Phosphin durch Alkali abgeschiedenen Rohbase bedient. Man löst 10 g Chrysanilin in 50 g concentrirter, mit 4 bis 5 g Wasser versetzter Schwefelsäure, leitet unter guter Kühlung salpetrige Säure ein, bis solche im Ueberschusse vorhanden ist, vertreibt sodann diesen durch einen Luftstrom und trägt die Lösung allmählich in 600 g siedenden absoluten Alkohols ein. Aus der stark gelbgrün fluorescirenden Lösung wird der Alkohol gröſstentheils verjagt, sodann setzt man Wasser zu, filtrirt und versetzt mit überschüssigem Alkali. Um aus den so resultirenden röthlichen Flocken das Phenylacridin zu erhalten, behandelt man dieselben bei 200 bis 250° mit Wasserdampf. Es geht dann das Phenylacridin als dickes, gelbes, bald erstarrendes Oel über, welches nach mehrmaligem Krystallisiren aus Alkohol schöne Prismen vom Schmelzpunkte 181° bildet und die von Bernthsen und Bender (1) angegebenen Eigenschaften besitzt. Aus dieser Ueberführung in Phenylacridin, $C_{19}H_{13}N$, folgern Fischer und Körner, daſs das Chrysanilin *Diamidophenylacridin*, seine Formel also $C_{19}H_{15}N_3$ und nicht, wie man früher (2) annahm, $C_{20}H_{17}N_3$ sei. Da das Phenylacridin Nitrilotriphenylmethan (3), also ein Triphenyl-

(1) JB. f. 1883, 679. — (2) Vgl. A. W. Hofmann, JB. f. 1869, 699. — (3) JB. f. 1882, 552; f. 1883, 678.

methanderivat ist, so ist die Entstehung des Chrysanilins bei der Fuchsinschmelze verständlich. Fischer und Körner nehmen an, dafs durch Condensation von o-Toluidin und Anilin ohne Betheiligung des p-Toluidins sich zuerst *o-Di-p-triamidotriphenylmethan*, $CH{\equiv}[-C_6H_4(NH_2)_{[2]}, -C_6H_4(NH_2)_{[4]}, -C_6H_4(NH_2)_{[4]}]$ bildet, welches dann unter Austritt von 4 H in Chrysanilin, $C{\equiv}[C_6H_4(NH_2)_{[4]}, -C_6H_4N_{[2]}-, -C_6H_3(NH_2)_{[4]}]$, übergeht. Diese Auffassung gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit, dafs es Denselben gelang, aus Renouf's(1) o-Di-p-triamidotriphenylmethan durch Schmelzen mit Arsensäure bei 180 bis 200° Chrysanilin zu gewinnen, welches aus der wässerigen Lösung durch Alkali gefällt und durch Aether aufgenommen werden konnte.

R. Anschütz (2) hat in Gemeinschaft mit O. Müller das *Chrysanilin* (3) einer Untersuchung unterzogen. Sie erhielten die Verbindung rein aus dem unten zu besprechenden Diacetylchrysanilin, indem Sie dieses (1 Thl.) mit Salzsäure vom spec. Gewicht 1,12 (3 Thln.) und Wasser (6 Thln.) 8 Stunden lang kochten, den Verdampfungsrückstand mit Wasser aufnahmen, mit Salpetersäure fällten, die heifse Lösung des salpeters. Salzes mit Natronlauge fällten und die Base aus verdünntem Alkohol umkrystallisirten. Das erhaltene Product bildete prismatische Nadeln. Bei der Oxydation mit übermangans. Kalium lieferte das Chrysanilin nur Oxalsäure. Ein besseres Resultat ergab die Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure. Als Chrysanilin (1 Thl.) in Schwefelsäure (9 Thln.) gelöst, diese Lösung mit Wasser (14 Thln.) verdünnt und nach und nach Kaliumdichromat (6 Thle.) hinzugefügt wurden, erfolgte eine lebhafte Einwirkung, welche zuletzt durch kurzes Erhitzen beendet wurde. Der erhaltene Niederschlag wurde in der Kälte abfiltrirt, in Alkali gelöst, die kalte Lösung vorsichtig mit Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis die Farbe der letzteren nicht mehr verschwand, der Ueberschufs an übermangans. Kalium durch

(1) Triamidotriphenylmethan, JB. f. 1883, 560. — (2) Ber. 1884, 433. — (3) O. Fischer u. Körner, dieser JB. S. 766.

Kochen mit etwas Alkohol zerstört und das Filtrat mit Salzsäure gefällt. Der getrocknete Niederschlag lieferte bei der Destillation mit 20 Thln. Kalk basische Körper von Acridingeruch. Das Basengemisch enthielt außer *Acridin* mindestens noch zwei Basen. Versetzt man die salzs. Lösung des Gemisches mit Ammoniak, so fallen die Basen zunächst flüssig aus, aber nach einigen Tagen enthält die Flüssigkeit feine weiße Krystallblättchen, während braune Massen am Boden des Gefäßes lagern. Die Blättchen liefern bei der Sublimation wieder Blättchen von basischen Eigenschaften, die schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich sind und bei 148 bis 150° schmelzen. Die Pikrinsäureverbindung löst sich in Alkohol viel leichter als die des Acridins; sie krystallisirt in orangerothen Nadeln. Die anderen Basen bildeten braunrothe, in Alkohol leicht lösliche Pinkrinsäureverbindungen. — Zur Darstellung einer Acetylverbindung des Chrysanilins (*Phosphins*) erhitzten Dieselben rohes Chrysanilin (1 Thl.) mit Essigsäureanhydrid ($2^1/_2$ Thln.) in geschlossenen Röhren 8 bis 12 Stunden auf 140 bis 160°, gossen in Wasser, kochten die Fällung mehrmals mit Wasser aus, filtrirten heiſs und schieden aus dem Filtrat durch Zusatz von Salzsäure das Chlorhydrat der neuen Verbindung ab. Die aus diesem Salze abgeschiedene Base ist fast unlöslich in Wasser, in Alkohol mit blauer Fluorescenz löslich. Aus der alkoholischen Lösung fällt sie auf vorsichtigen Wasserzusatz in mikroskopischen Nädelchen aus. Die Zusammensetzung der Verbindung, welche noch stark basische Eigenschaften zeigt, entspricht einer *Diacetylverbindung*, $C_{19}H_{13}N_3(C_2H_3O)_2$, des *Chrysanilins*. Das *salzs. Salz*, $C_{19}H_{13}N_3(C_2H_3O)_2 . HCl$, derselben fällt aus der essigsauren Lösung der Base auf Salzsäurezusatz in gelben Flocken aus, welche heiſses Wasser leicht löst. Verdünnte Salzsäure löst das Salz schwieriger und verseift es leicht beim Erhitzen. Seide und Wolle werden von dem Chlorhydrate hellgelb gefärbt. Das *salpeters. Salz*, $C_{19}H_{13}N_3(C_2H_3O)_2 . NO_3H$, erhält man durch Zersetzen des salzs. Salzes mit salpeters. Silber in wässeriger Lösung, Auskochen des Chlorsilberniederschlages

mit heißem Wasser und Krystallisirenlassen als schwer lösliche Verbindung.

J. Zimmermann und A. Müller (1) gelangten zu einer neuen directen Synthese des *Pararosanilins* (2). Erhitzt man langsam und allmählich 1 Mol. *p-Nitrobenzylidenbromid* mit 4 Mol. Anilin, so erfolgt zunächst Lösung, gleich darauf scheidet sich das *Anilid* des Bromids in glänzenden Blättchen aus und bei 145° tritt plötzlich eine energische Reaction ein, bei welcher das Pararosanilin sich bildet. Den Schmelzpunkt des daraus dargestellten *Paraleukanilins* fanden Dieselben zu 200°.

A. Rosenstiehl und M. Gerber (3) theilen Ihre (4) Untersuchungen über *Isomere und Homologe des Rosanilins* jetzt in extenso mit. Zur Reinigung der *Fuchsine* fällt man die durch Ausziehen der Schmelze mit Wasser erhaltene Lösung mit Kochsalz in Gegenwart von etwas Salzsäure, schlägt die Base mit Natron in der Hitze nieder, zieht dieselbe nach dem Mischen mit Sand und Trocknen mit Aether oder Benzol aus, behandelt den Rückstand mit concentrirter, mit Kochsalz gesättigter Salzsäure und fällt aus dem Filtrate durch Neutralisation mit kohlens. Natrium das neutrale salzs. Rosanilin, welches durch wiederholtes fractionirtes Umkrystallisiren gereinigt wird. — Zur Darstellung des Roths aus *a-m-Xylidin* und Anilin (4) werden 3,5 Thle. des ersteren mit 6,5 Thln. des letzteren und 16 Thln. wässeriger Arsensäure von 75° B. unter Einhaltung der bei der Fuchsinfabrikation erforderlichen Vorsichtsmaßregeln auf 200° erhitzt. Zur Auskochung der Schmelze dienen 500 Thle. Wasser. Das Chlorhydrat des Leukanilins läßt sich durch Reduction des Fuchsins mit Zinn und Salzsäure in heißer wässeriger Lösung und Sättigen der Lösung mit Kochsalz gewinnen. Man befreit das gefällte Salz der Leukobase durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff in wässeriger Lösung von Zinn, fällt die stark verdünnte Lösung mit Ammoniak und krystallisirt die Base aus verdünntem heißem Alkohol um. Die Bildung eines

(1) Ber. 1884, 2936. — (2) JB. f. 1878, 479, 481. — (3) Ann. chim. phys. [6] 2, 331; Compt. rend. 96, 433. — (4) JB. f. 1882, 560.

mit der Base (dem sogenannten *α-β-Rosanilin)* des gewöhnlichen Handelsfuchsins identischen Rosanilins aus *α*-m-Xylidin und Anilin erklären Dieselben in folgender Weise. Eine der Methylgruppen im Xylidin spielt hier die Rolle der Methylgruppe im p-Toluidin beim gewöhnlichen Fuchsinprocesse, indem sie den Methanrest liefert, während der Rest des Xylidins die Stelle des o-Toluidins beim technischen Processe vertritt. Daraus folgt weiter, dafs dieses und somit auch das ihm identische technische Rosanilin Derivate des *m-Tolyldiphenylmethans* sind. — Das *Rosanilin* des *Toluolroths* (1) löst sich etwas in Aether (0,84 grm in 1 kg), das gewöhnliche *Rosanilin* dagegen nicht. Ein Liter Wasser löst 2 bis 3 g *Chlorhydrat* vom gewöhnlichen Rosanilin, dagegen 5,5 g vom *Chlorhydrate* der Base aus Toluolroth. Der Base des Toluolroths kommt die Formel $C_6H_4(NH_2)$ $C(OH)=[-C_6H_3(CH_3)NH_2]_2$ zu. Der Körper krystallisirt schwieriger als das *α-β*-Rosanilin. — Die Base des *Fuchsins* (2) aus 2 Mol. *o-Toluidin* und 1 Mol. *α-m-Xylidin* löst sich leichter in Benzol und Aether als die seither besprochenen. Vom *Chlorhydrat* löst 1 Liter Wasser bei 20° 17 g, 1 kg Aether 0,875 g. Das Salz krystallisirt ziemlich schwer, es färbt violettstichiger als die vorhergehenden Fuchsine. Das zugehörige *Leukanilin* löst sich leichter in Aether, Alkohol u. s. w. als die früher genannten. — Um aus *Mesidin* und Anilin ein *Fuchsin* (2) zu erhalten, bringt man 1 Mol. des ersteren auf 2 des letzteren in Reaction. — Des Weiteren verbreiteten sich Dieselben mit grofser Ausführlichkeit über die wahrscheinliche Zahl der *Homologen* und *Isomeren* des Rosanilins.

O. Fischer und G. Körner (3) gelangten durch Einwirkung von *Orthoameisensäureäthern* auf *Dimethylanilin* in Gegenwart von Chlorzink zu einer neuen (4) Synthese des *Hexamethylparaleukanilins*. Man fügt zu einem Gemische von beispielsweise 1 Thl. *Orthoameisensäureäthyläther* und 3 bis 4 Thln. Dimethylanilin nach und nach 2 Thle. Chlorzink und erhitzt

(1) JB. f. 1882, 560. — (2) Daselbst, 561. — (3) Ber. 1884, 98. — (4) Ber. 1878, 2096; vgl. JB. f. 1883, 1803.

einige Stunden auf dem Wasserbade. Durch Verjagen des überschüssigen Dimethylanilins mit Wasserdampf, Lösen des Rückstandes in Salzsäure und Eintragen dieser Lösung in abgekühlte Ammoniakflüssigkeit wird die Base krystallinisch erhalten. Nach einmaligem Umkrystallisiren bildet sie prachtvolle silberglänzende, bei 172 bis 173° schmelzende Blätter. Die Ausbeute ist nahezu die theoretische.

Zufolge K. Haushofer's (1) Angaben krystallisirt *Hexaäthyltriamidotriphenylmethan*, $[C_6H_4N(C_2H_5)_2]_3CH$, im asymmetrischen Systeme. a : b : c ist = 1,3432 : 1 : ?, $\alpha$ = 86°09′, $\beta$ = 102°38′ und $\gamma$ = 91°32′. An den kleinen, glänzenden, nach der Basis tafelförmigen Krystallen zeigten sich nur die Prismenflächen ∞ P′, (110) und ∞ ,P (1$\bar{1}$0), das Flächenpaar (100) und die Basis 0 P (001). Die Spaltbarkeit ist nach 0 P (001) deutlich. Die Fundamentalwinkel sind (001) : (110) = 85°20′, (001) : (1$\bar{1}$0) = 79°27′, (1$\bar{1}$0) : (1$\bar{1}$0) = 105°27′, (110) : (100) = 52°15′ und (001) : (100) = 77°12′.

Nach A. Pinner (2) löst sich *Kyaphenin* (3), $(C_7H_5N)_3$, in kalter rauchender Schwefelsäure fast ohne Veränderung auf. Bei 6 bis 8stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade entsteht eine auch in Wasser lösliche Verbindung. Neutralisirt man jetzt die verdünnte Lösung mit kohlens. Baryum, kocht wiederholt mit viel Wasser aus und verdampft die Lösung, so scheidet sich ein auch in heißem Wasser sehr schwer lösliches *Baryumsalz* der *Kyapheninsulfosäure*, $[C_7H_4(SO_3H)N]_3$, in dünnen Krusten aus.

E. Lellmann (4) hat von Neuem (5) die Nitrirung des *α-Acetnaphtalids* vorgenommen, wobei Er auch die Salpetersäure mit Eisessig verdünnte und gut kühlte. Das sich ausscheidende *Mononitroacetnaphtalid (Mononitroacetnaphtylamin)* vom Schmelzpunkt 171° bildet nach Reusch feine Nadeln von rhomboïdalem Querschnitte. Mit den Prismenflächen bildet eine schiefe

(1) Zeitschr. Kryst. 9, 533. — (2) Ber. 1884, 2515. — (3) JB. f. 1865, 338; f. 1878, 336 ff. — (4) Ber. 1884, 109. — (5) Andreoni u. Biedermann, JB. f. 1873, 717; Liebermann u. Dittler, JB. f. 1874, 759.

Endfläche die Winkel 125°42′ und 112°32′, die Prismenflächen schliefsen einen Winkel von 115°30′ ein. Durch Kochen des Körpers mit alkoholischem Kali erhielt Er das früher von Liebermann und Dittler (1) beschriebene *α-Nitronaphtylamin* vom Schmelzpunkt 191°, welches mit Benzoylchlorid das *α-Nitrobenzoylnaphtalid* (Schmelzpunkt 224°) von Hübner und Ebell (2) ergab. Letzteres ging bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure in das von Jenen dargestellte *Benzoylnaphtylendiamin* (*α-Amidobenzonaphtylamid*) vom Schmelzpunkt 186° über. Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das *α*-Nitronaphtylamin entstand ein bei 187° schmelzendes, in langen gelben Nadeln krystallisirendes *α-Nitroacetnaphtalid* und ein bei 142° schmelzendes, viel leichter lösliches neues *Nitroacetnaphtalid*. Demnach war das angewandte *α*-Nitroacetnaphtalid entweder nicht rein gewesen, oder es hatte bei der Acetylirung des *α*-Nitronaphtylamins eine partielle Umlagerung stattgefunden. Das neue Product, welches Lellmann *δ-Nitroacetnaphtalid* nennt, krystallisirt nach Reusch rhombisch. Ein Prisma mit dem Winkel 109° trägt eine Pyramide, deren längere Endkanten gerade abgestumpft sind. Das Parameterverhältnifs ist : a : b : c = 0,713 : 1 : 0,682. Die Mutterlaugen von der Darstellung des *α*-Nitronaphtylamins scheiden bei längerem Stehen ein Gemisch der Krystalle von *β-Nitronaphtylamin* und einem neuen Isomeren desselben, welches mit *γ*- bezeichnet wurde, aus. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol kann man die beiden Körper völlig von einander trennen, was Liebermann und Dittler (3) nicht gelungen war. Das *β*-Derivat krystallisirt in kleinen gelben, bei 198° schmelzenden Nädelchen und giebt mit Benzoylchlorid das *Benzoyl-o-nitronaphtalid* (4) von Hübner und Ebell (Schmelzpunkt 175°). Eine Diazotirung des *β*-Nitronaphtylamins mit Aethylnitrit gelang nicht. Bei der Acetylirung mit Essigsäureanhydrid entsteht ein bei 115° schmel-

(1) JB. f. 1873, 886, 715; f. 1874, 759. — (2) JB. f. 1874, 762 (*α-Nitrobenzonaphtylamid*). — (3) JB. f. 1874, 759. — (4) *β-Nitrobenzonaphtylamid*, JB. f. 1874, 762; vgl. Worms, JB. f. 1882, 719.

zendes *β-Nitroacetnaphtalid*, das aus Eisessig umkrystallisirt wurde, von schwefelgelber Farbe. Nach Reusch sind die Krystalle triklin. Die gemessenen Winkel sind : 132°33′, 131°32′, 84°05′, 111°44′, 99°46′ und 122°16′; sie konnten aber nicht sämmtlich genau bestimmt werden. Das *γ-Nitronaphtylamin* schmilzt bei 144° und krystallisirt aus Alkohol in schönen Prismen von rothgelber Farbe und schwach grünem Reflex. Dieselben sind nach Reusch monoklin. Die Winkel : 57°18′, 96°38′, 148°10′, 92°24′ und 158°14′ wurden gemessen; a : b : c war gleich 0,941 : 1 : 1,092. Die Acetylirung dieses Körpers lieferte ein bei 194° schmelzendes *γ-Nitroacetnaphtalid*, das Kochen mit alkoholischem Kali ein *γ-Nitronaphtol* vom Schmelzpunkt 116°. Das *γ-Nitroacetnaphtalid* von Liebermann und Dittler (1) fand Lellmann identisch mit Seinem α-Körper. — Das α-Nitronaphtylamin hat die Constitution $C_{10}H_6(NH_{2[1]}, NO_{2[2]})$, die der anderen Isomeren ist noch unbekannt. Das β-Nitronaphtylamin liefert bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure ein zweisäuriges *Naphtylendiamin*, während das Nitronaphtylamin von der Constitution $C_{10}H_6(NO_{2[1]}, NH_{2[2]})$ dabei nach E. Würthner eine einsäurige Base ergiebt. Ueberdies gab das *Chlorhydrat* des Naphtylendiamins aus β-Nitronaphtylamin mit Benzaldehyd keine Salzsäureentbindung. Sein *Chloroplatinat*, $[C_{10}H_6(NH_2 . HCl)_2] . PtCl_4$, und das *Pikrat*, welches letztere kleine gelbe, bei 241° schmelzende Nadeln bildet, wurden dargestellt. β-Nitroacetnaphtalid wird durch kalte rauchende Salpetersäure in das bei 247° schmelzende *Dinitroacetnaphtalid* $C_{10}H_5(NHC_2H_3O_{[1]}, NO_{2[2]}, NO_{2[4]})$ verwandelt, welches auch bei der directen Nitrirung von Acetnaphtalid entsteht. Bei der Nitrirung des α-Nitroacetnaphtalids entsteht ein anderes Dinitroderivat, das sehr leicht zersetzlich ist und noch nicht rein erhalten werden konnte. Ebensowenig wie Beilstein und Kuhlberg (2) erhielt Lellmann bei der Reduction des *β-Dinitronaphtalins* greifbare Producte.

(1) JB. f. 1874, 761. — (2) JB. f. 1873, 388.

A. Claus und C. Richter (1) constatirten bei Versuchen über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *Benzoyl-β-naphtylphenylamin* und *Benzoyldi-β-naphtylamin*, daß der Sauerstoff des Benzoylrestes intact blieb, dafür aber Wasserstoffatome in den Naphtylresten ersetzt wurden. Die Substitution erfolgt hier viel leichter als beim Benzoyldiphenylamin (2), nähmlich schon bei ganz niedrigen Temperaturen, bei denen Phosphorpentachlorid noch nicht in Trichlorid und Chlor dissociirt. — Zur Darstellung des Benzoyl-β-naphtylphenylamins, $N\equiv[-C_6H_5CO, -C_6H_5, -\beta C_{10}H_7]$, erwärmt man β-Naphtylphenylamin (β-Naphtylanilin) mit Benzoylchlorid auf 50 bis 60° und reinigt das Rohproduct mit Hülfe von Chloroform, Wasserdämpfen, sowie durch Umkrystallisiren aus Alkohol. Die farblosen glänzenden Nadeln schmelzen bei 147 bis 148° (uncorr.), lösen sich nicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, leicht in Benzol, Eisessig u. s. w. Durch kochende alkoholische Kali- oder Ammoniaklösung wird der Körper leicht unter Bildung von Benzoësäure und Verharzung zerlegt. Erhitzt man ihn längere Zeit mit Phosphorpentachlorid (1 Mol.), so erfolgt schon bei 50° eine Reaction und es entsteht *Benzoylmonochlor-β-naphtylphenylamin* $N\equiv[-C_6H_5CO, -C_6H_5, -\beta C_{10}H_6Cl]$. Am besten läſst man die Reaction durch vierstündiges Kochen in Chloroformlösung vor sich gehen. Das Product löst sich nicht in Wasser; aus Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig krystallisirt es in farblosen Kryställchen, meistens Nadeln, vom Schmelzpunkt 152° (uncorr.). Bei Behandeln mit alkoholischer Kalilauge liefert es unter Verharzung Benzoësäure. Bei Versuchen, den Körper weiter zu chloriren, trat gleichfalls Verharzung ein. — *Benzoyldi-β-naphtylamin*, $N\equiv[-C_6H_5CO, =(\beta C_{10}H_7)_2]$, läſst sich aus β-Dinaphtylamin durch Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 120° gewinnen und bildet in reinem Zustande weiſse, bei 173° (uncorr.) schmelzende Nadeln (3). Es ergiebt beim Verseifen unter Verharzung Benzoësäure. Erhitzt man

(1) Ber. 1884, 1590. — (2) JB. f. 1882, 546. — (3) Vgl. C. Richter, Inaugural-Dissertation, Freiburg 1883.

es in Chloroformlösung mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid, bis keine Salzsäure mehr entweicht, so entsteht *Benzoyldiimonochlor-β-naphtylamin*, $N \equiv [-C_6H_5CO, =(\beta C_{10}H_6Cl)_2]$, welches aus Alkohol, Benzol, Chloroform u. s. w. in kleinen, weifsen, bei 203° (uncorr.) schmelzenden Nadeln krystallisirt. Beim Verseifen wird Benzoësäure abgespalten.

O. Fischer (1) bezeichnet die im Benzolkern substituirten Abkömmlinge des *Chinolins* jetzt mit o-, m-, p- und event. Ana-, da in neuerer Zeit die Meisten sich der Bezeichnung α-, β- und γ- für die Substitution im Pyridinkern des Chinolins bedienen.

O. Fischer und E. Renouf (2) berichteten über einige Derivate des *Chinolins*. Bei der Oxydation einer Lösung der *o-Chinolinmonosulfosäure* (3) (40 g) in stark verdünnter Kalilauge mit 5 procentiger Kaliumpermanganatlösung (enthaltend 140 g des Oxydationsmittels) anfangs in der Kälte später bei Wasserbadtemperatur entsteht *Chinolinsäure* in guter Ausbeute. In geringerer Menge entsteht diese Säure bei der in entsprechender Weise ausgeführten Oxydation des *α-Chinophenols* oder o- (früher α-) *Oxychinolins* (3). — Zur Darstellung des (α-) *o-Oxyhydroäthylchinolins* (4), der Base des *Kairin* A bedient man sich am besten des technischen Kairins, welches man in wässeriger Lösung mit Soda zersetzt. Die in farblosen Krystallen ausfallende Base wird aus verdünntem Alkohol, Aether oder Ligroïn umkrystallisirt. Es resultiren so farblose, bei 76° schmelzende Prismen. Die Base ist in kleinen Mengen unzersetzt destillirbar. Nach Haushofer sind die Krystalle monoklin und ist a : b : c = 0,9711 : 1 : 1,3549; β = 72°54′. Die Krystalle besitzen prismatischen Habitus und zeigen gewöhnlich die Combination : ∞P∞ (100), ∞P∞ (010), —P (111), P (11$\bar{1}$) und P∞ (011). Die gemessenen Winkel sind : (100) : (011) = 102°27′, (011) : (0$\bar{1}$1) = 94°16′ und (111) : (1$\bar{1}$1) = 112°34′. Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene. Beim Schütteln in Alkalilösung mit Luft scheidet die Basis des Kairins rasch

(1) Ber. 1884, 755 (1). — (2) Ber. 1884, 755. — (3) Vgl. JB. f. 1882, 1081. — (4) JB. f. 1883, 1317.

schwarze, humusartige Flocken ab. Eine alkoholische Lösung der Base wird durch eine Spur Eisenchlorid dunkelbraun gefärbt, Eisenvitriol scheidet dunkle, schwarzgrüne Flocken ab. Das *ferrocyanwasserstoffs. Salz* ist ziemlich schwer in Wasser löslich. Phosphorwolframsäure erzeugt einen sehr schwer löslichen, schwach gelblichen Niederschlag, der in der Siedehitze in ein dunkelgelbes Harz übergeht. Salpetrigs. Natrium erzeugt in einer sauren Lösung der Kairinbase einen intensiv gelben Farbstoff. Das *salzs.* ($\alpha$-)*o-Oxyhydroäthylchinolin*, das Kairin der Technik, erscheint aus Wasser bei langsamer Krystallisation in farblosen, glänzenden, rhombischen Prismen, deren Krystallsystem Haushofer als das rhombische erkannte. Es ergab sich a : b : c = 0,5945 : 1 : 0,9566. Die Krystalle zeigten die Fundamentalwinkel 93°02′ und 118°32′. Die Ebene der optischen Axen ist das Makropinakoïd $\infty$ P $\infty$, die erste Mittellinie die Verticalaxe. Wasser löst das Kairin leicht, Salzsäure schwer. Der Geschmack des Körpers ist anfangs kühlend salpeterartig, später bitter. Platinchlorid oxydirt in der Siedehitze unter Rothfärbung. Eine verdünnte, neutrale Kairinlösung in Wasser giebt mit Kaliumdichromat zunächst eine dunkle Färbung, nach wenigen Secunden einen schwer löslichen, tief dunkelvioletten, in Alkohol mit mauveïnähnlicher Farbe löslichen Farbstoff. Ferricyankalium bewirkt in siedender wässeriger Kairinlösung eine dunkel gelbgrüne Färbung. — ($\alpha$-)*o-Aethoxychinolin* (1) geht mit Wasserdämpfen schwer über. Es bildet lange, weiche, farblose Nadeln. Das Sulfat, Chlorhydrat und Oxalat sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Das *Pikrat* ist schwer in beiden Flüssigkeiten löslich, es krystallisirt aus siedendem Weingeist in schwefelgelben, bei 180 bis 181° schmelzenden Nadeln. Das *salzs. Salz* des ($\alpha$-) o-*Aethoxyhydrochinolins* (1) ist in Salzsäure ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus in farblosen Prismen. Das *oxals. Salz* erscheint aus wenig Wasser in farblosen, würfelähnlichen Krystallen. Das *Sulfat* bildet flache, in Wasser leicht, in Schwefelsäure schwerer lös-

(1) JB. f. 1883, 1317.

liche Nadeln. Das *pikrins. Salz* ist sehr schwer in Wasser, ziemlich leicht in Weingeist löslich, aus welchem letzteren es in schönen, orangegelben Prismen erhalten wird. Das *Acetylderivat*, $C_{18}H_{17}NO_2$, ist ein bei 307° unzersetzt siedendes, hellgelbes Oel, welches concentrirte Mineralsäuren in der Siedehitze leicht verseifen. — *Aethoxyhydroäthylchinolin (Aethylkairin)* bildet sich durch mehrstündiges Erhitzen von Aethoxyhydrochinolin mit Bromäthyl auf 120 bis 130°. Aus dem erkalteten Röhreninhalte krystallisirt das *Bromhydrat* der neuen Base aus. Das Aethylkairin ist in Aether löslich, es siedet bei 266 bis 268° (unter 716 mm Druck). Das übergegangene dicke helle Oel erstarrt bei längerem Stehen krystallinisch. Die Base löst sich leicht in den meisten üblichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser. Aus 90 procentigem Alkohol erscheint sie in farblosen seideglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 33°. Die *Salze* sind aufser dem *Pikrat* leicht löslich. Das salzs. und bromwasserstoffs. bilden farblose Blättchen. Das schwefels. krystallisirt in Nadeln. Das pikrins. Salz krystallisirt aus heifsem Alkohol in orangegelben Prismen. Beim Eintropfenlassen einer Chloroformlösung der für die Bildung eines Monobromids erforderlichen Menge Brom in eine mit Eis gekühlte Lösung von Aethoxyhydrochinolin in 10 Thln. Chloroform fällt das *Bromhydrat* des *Monobromäthoxyhydrochinolins* als krystallinische Masse aus. Das daraus durch kohlens. Natrium abgeschiedene freie Monobromid krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden, bei 44,5° schmelzenden triklinen Krystallen, die Haushofer krystallographisch prüfte. a : b : c war = ? : 1 : 0,8101, $\alpha$ = 107°48′, $\beta$ = 110°58′ und $\gamma$ = 85°00′. Die Krystalle sind meistens anscheinend quadratische Prismen, die aber als Vierlinge zu betrachten sind, zusammengesetzt aus vier prismatischen Individuen, deren stumpfe Winkel 91°27′ nach der Mitte zugekehrt sind, so dafs ein symmetrisch achtseitiges Prisma mit den alternirenden Winkeln 91°27′ und 177°06′ gebildet wird. Die gemessenen Fundamentalwinkel waren 110°27′, 107°11′, 91°27′ und 136°47′. Das Product besitzt basische Eigenschaften und seine *Salze* krystallisiren gut, das Chlorhydrat und das Bromhydrat

in verfilzten Nadeln. Das Sulfat stellt schöne farblose Blättchen, das Oxalat Prismen vor. Das *Pikrat* krystallisirt aus siedendem Weingeist in schwefelgelben, bei 107 bis 108° schmelzenden Nadeln. Das *Nitrosoamin* krystallisirt aus Holzgeist in gelblichen, glänzenden, bei 86° schmelzenden Blättchen. Bei 150° zersetzt sich das Monobromid mit gröſster Heftigkeit, wobei bromwasserstoffs. Aethoxyhydrochinolin zurückgebildet wird. Das *Monobromid*, $C_{13}H_{18}NOBr$, des Aethylkairins entsteht in genau entsprechender Weise wie der soeben besprochene Körper. Es bildet schöne monokline, bei 35° schmelzende Prismen, deren Axenverhältniſs a : b : c Haushofer gleich 0,7902 : 1 : 0,5828 fand; β ergab sich zu 69°55′. Die prismatischen Krystalle zeigten die Combination ∞P, ∞P∞, P∞ und ²/₃P∞ und die Fundamentalwinkel 143°25′, 122°36′ und 107°32′. Die meisten *Salze* des Körpers sind sehr leicht löslich, so das Hydrochlorat und Hydrobromat, beide in Nadeln krystallisirend. Das *Prikrat* krystallisirt aus 50 procentigem Alkohol in gelben, bei 174° schmelzenden Nadeln. Eine verdünnte saure Lösung des Bromids wird auf Zusatz von Natriumnitrit gelb und läſst alsdann auf Zusatz von kohlens. Natrium einen braungelben, aus Alkohol in kleinen braunen, bei 85 bis 86° schmelzenden Krystallen sich ausscheidenden Farbstoff ausfallen. Das Bromid ist theilweise unzersetzt destillirbar. Dasselbe kann aus Monobromäthoxyhydrochinolin durch Behandeln mit Bromäthyl bei 120 bis 130° erhalten werden. Alle Versuche, aus den beiden Bromiden mit Natrium in wasserfreien Lösungsmitteln die entsprechenden Dichinolinderivate zu gewinnen, schlugen fehl.

R. Laiblin (1) erhielt aus einem bei Nitrirung des *Chinolins* neben o-Nitrochinolin entstehenden *Nitrochinolin* durch Reduction *β-Amidochinolin*. Das aus demselben durch die Diazoverbindung gewonnene Oxychinolin ist das β-(m-)Derivat (2).

A. Bernthsen (3) vertheidigte Seine (4) Auffassung der aus den Halogenalkyladditionsproducten des *Chinolins* durch

(1) Monatsh. Chem. 5, 532. — (2) JB. f. 1882, 1081 f.; f. 1883, 1318. — (3) Ber. 1884, 1953. — (4) Vgl. die in diesem JB. S. 678 aufgeführte Abhandlung.

Silberoxyd oder Alkali entstehenden Basen (1) als quaternäre Ammoniumoxydbasen gegen Angriffe von Claus (2).

O. Döbner und W. v. Miller (3) berichteten weiter über *Chinaldinbasen* (4). Die bei der Darstellung (5) des *Chinaldins* aus Paraldehyd, Anilin und Salzsäure auftretenden Nebenproducte sind vorzugsweise *Monoäthylanilin* und *Tetrahydrochinaldin* (6); in geringerer Menge entstehen noch höher siedende Substanzen complicirterer Zusammensetzung. Zur völligen Trennung des Chinaldins und der analogen Basen von diesen Nebenproducten kocht man die stark verdünnte salzs. Lösung der Rohbase mit salpetrigs. Natrium, wodurch jene Beimengungen als Nitrosoverbindungen u. s. w. abgeschieden werden, oder man kocht die Rohbase mit Chromsäurelösung, welche die Nebenproducte oxydirt, das Chinaldin aber nur in Chromat überführt. Läfst man das Gemisch der Ingredientien zur Darstellung des Chinaldins in der Kälte oder in heifser wässeriger Lösung auf einander einwirken, so fällt Alkali einen flockigen Niederschlag, der ein Gemisch amorpher Basen ist. — Bei der Nitrirung des Chinaldins mit Salpetersäure (7) und Schwefelsäure tritt die Nitrogruppe ausschliefslich in den Benzolrest desselben und zwar in o- und m-Stellung zum Stickstoff. Man trägt eine Lösung von 100 g Chinaldin in der äquivalenten Menge concentrirter Salpetersäure allmählich in ein Gemisch von 600 g rauchender Salpetersäure und 600 g englischer Schwefelsäure ein, wobei sich die Flüssigkeit auf etwa 50 bis 60° erwärmt, giefst nach 1/4 Stunde in Wasser, neutralisirt ungefähr 2/3 der Säure mit kohlens. Natrium, filtrirt und fällt fractionirt mit Natronlauge. Zuerst fällt *o*- später *m-Nitrochinaldin* aus; ersteres krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, bei 137° schmelzenden, letzteres in langen feinen, bei 82° schmelzenden Nadeln. 100 g

(1) Vgl. JB. f. 1882, 1073 f. (La Coste sowie Claus). — (2) Dieser JB. S. 682. — (3) Ber. 1884, 1698. — (4) JB. f. 1881, 923; f. 1882, 1092 f.; f. 1883, 1323, 1325, 1326; dieser JB.: aromatische Säuren. — (5) JB. f. 1883, 1323. — (6) Daselbst, 1324. — (7) Salpetersäure allein erzeugt Nitrochinaldinsäure, vgl. JB. f. 1882, 1092.

Chinaldin ergaben 46 g o- und 73 g m-Nitrochinaldin. Das *o-Nitrochinaldin*, $(NO_2)_{[8]}C_{10}H_8N$, welches Claus auch aus Aldehyd und o-Nitroanilin erhielt, löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser. Aus der Lösung in verdünnten Mineralsäuren fällen es Alkalien wieder aus. Das *salzs. Salz*, $C_{10}H_8N(NO_2).HCl$, krystallisirt aus salzsäurehaltigem Alkohol in grofsen glasglänzenden Prismen, aus denen Wasser sofort die Base abscheidet. Das *Chloroplatinat*, $[C_{10}H_8N(NO_2).HCl]_2.PtCl_4$, ist selbst in heifser concentrirter Salzsäure schwer löslich und krystallisirt daraus in kleinen Nadeln. Die Reduction des o-Nitrochinaldins mit Zinn und concentrirter Salzsäure bei weniger als 50° liefert *o-Amidochinaldin*, $(NH_2)_{[8]}C_{10}H_8N$, dessen *Zinndoppelsalz* sich krystallinisch abscheidet. Das Salz liefert bei der Destillation mit Natronlauge und Wasserdampf die freie Base als ein beim Abkühlen gröfstentheils krystallinisch erstarrendes Oel. Die Krystalle werden aus hochsiedendem Petroleumäther umkrystallisirt. Die Base löst sich sehr leicht in Alkohol, Aether und heifsem Ligroïn und krystallisirt aus letzterem in klinorhombischen Prismen. Wasser nimmt den Körper nur schwer auf. Bei 56° tritt Schmelzen, bei höherer Temperatur theilweise Zersetzung ein. Das *Chlorhydrat*, $C_{10}H_8N(NH_2.HCl)$, fällt concentrirte Salzsäure aus der Alkohollösung der Base als gelben dicken Niederschlag, der aus heifsem Alkohol in goldgelben, in Wasser mit gelber Farbe löslichen Nadeln krystallisirt. Das gelbe *Platindoppelsalz* zersetzt sich beim Stehen, rascher beim Erwärmen. — *m-Nitrochinaldin* ist in verdünntem Alkohol viel leichter als die o-Verbindung, in Wasser schwer, in Aether leicht löslich. Wasserdämpfe führen es mit sich fort, Säuren lösen es leicht. Das *Chlorhydrat* krystallisirt aus salzsäurehaltigem Alkohol in Prismen, die Wasser ohne Zerlegung leicht löst. Das *Chloroplatinat* resultirt aus alkoholischer salzsaurer Flüssigkeit in Warzen bis Nadeln. *m-Amidochinaldin* bildet ein in langen Nadeln krystallisirendes *Zinndoppelsalz*, aus dessen wässeriger Lösung überschüssige Natronlauge die Base in fester Form ausfällt. Aus heifsem Wasser, worin sie sich leicht löst,

krystallisirt die Base in breiten Blättchen oder Nadeln. Alkohol und Benzol nehmen sie leicht, Aether schwer, Ligroïn leichter auf. Die aus Wasser erhaltenen Krystalle schliefsen 1 Mol. Krystallwasser ein. Der Schmelzpunkt der wasserfreien Verbindung ist 104 bis 105°. Das *salzs. Salz* fällt Salzsäuregas aus der alkoholisch-ätherischen resp. concentrirte Salzsäure aus der alkoholischen Lösung der Base. Aus heifsem Alkohol krystallisirt es in zinnoberrothen Nadeln, die Wasser mit gelbrother Farbe löst. — Bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Chinaldin entstehen drei *Monosulfosäuren* desselben; die als Hauptproduct auftretende nennen Döbner und v. Miller *β-Chinaldinmonosulfosäure.* In geringerer Menge entsteht die *o-*, in noch kleinerer die *p-Chinaldinmonosulfosäure.* Behufs der Sulfurirung trägt man 1 Thl. Chinaldin in 10 Thle. rauchende Schwefelsäure ein und erwärmt einige Stunden im Wasserbade, bis kein unverändertes Chinaldin mehr nachweisbar ist, giefst in etwa 4 Thle. Wasser und neutralisirt unvollständig mit kohlens. Natrium. Die schwer lösliche β-Säure fällt dabei aus. Das Filtrat wird mit kohlens. Natrium gesättigt, das sich direct und nach dem Eindampfen ausscheidende schwefels. Natrium abfiltrirt und die concentrirte Flüssigkeit mit Schwefelsäure versetzt. Die gesammte o-Säure fällt neben etwas p-Säure aus. Mehrmaliges Umkrystallisiren aus heifsem Wasser liefert die Säuren rein. Beim Sulfuriren bei 100° betrug von der gesammten Menge der Sulfosäuren die der β-Sulfosäure etwa $^2/_3$, die der o-Säure fast $^1/_3$; die der p-Säure war sehr gering. Arbeitet man bei etwa 130°, so überwiegt bei weitem die *β-Chinaldinmonosulfosäure*, $(HSO_3)C_{10}H_8N$. Dieselbe ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in diamantglänzenden, monoklinen Krystallen (1) von prismatischer Ausbildung. Die *Salze* krystallisiren meistens. Das Baryumsalz und Silbersalz lösen sich schwer, das Kalium- und Natriumsalz leicht in Wasser. Ueberschüssige Kalilauge löst das Kaliumsalz nur schwer. Die Säure enthält wahrschein-

(1) Vgl. Haushofer, JB. f. 1883, 1288.

lich die Sulfogruppe im Benzolreste und zwar in m-Stellung zum Stickstoff. Mit Kaliumhydrat (5 Thln.) geschmolzen liefert sie β-Oxychinaldin (siehe unten). Die *o-Chinaldinmonosulfosäure* löst sich leichter in kaltem Wasser als die β-Säure, leicht in heifsem Wasser. Die langen flachen Prismen derselben sind triklin. Kalilauge löst das *Kaliumsalz* ebenfalls sehr schwer, das Natriumsalz aber leicht. Beim Schmelzen mit Kaliumhydrat (5 Thln.) giebt diese Säure (1 Thl.) *o-Oxychinaldin* (siehe unten), die Sulfogruppe steht also im Benzolreste und zwar zum Stickstoff in o-Stellung. Die *p-Chinaldinmonosulfosäure* ist in Wasser leichter als die beiden anderen löslich. Man erhält sie leicht durch Erwärmen von Sulfanilsäure mit Paraldehyd und Salzsäure. Zu dem Zwecke werden 100 g Sulfanilsäure, 80 g Paraldehyd und 100 g rohe Salzsäure zwei Stunden im Wasserbade erhitzt, die braune Flüssigkeit wird eingedampft und längere Zeit stehen gelassen. Die alsdann auskrystallisirende p-Chinaldinsulfosäure wird durch Digestion mit Alkohol und Umkrystallisiren aus wenig heifsem Wasser gereinigt. Die in heifsem Wasser sehr leicht löslichen kleinen Krystalle sind monoklin. Beim Schmelzen mit Kaliumhydrat liefert die Säure p-Oxychinaldin (siehe unten.) — Das *o-* und *p-Oxychinaldin* entstehen, aufser nach der angeführten Methode, auch durch Erhitzen von o- und p-Amidophenol mit Paraldehyd und Salzsäure, nach der Gleichung: $(OH)C_6H_4(NH_2) + 2C_2H_4O = (OH)C_{10}H_8N + 2H_2O + H_2$. *m-Oxychinaldin* konnte aus m-Amidophenol nicht erhalten werden. Die Darstellung der Oxychinaldine aus den Amidochinaldinen erwies sich als weniger gut ausführbar. Die Oxychinaldine sind gleichzeitig Phenole und Amine und sehr reactionsfähig. Zur Darstellung von *o-Oxychinaldin*, $(OH)_{[8]}C_6H_3{=}[-N{=}C(CH_3)-CH{=}CH-]$, erwärmt man o-Amidophenolchlorhydrat (200 g), Paraldehyd (200 g) und rohe Salzsäure (150 g) einige Stunden auf dem Wasserbade, verdünnt mit Wasser, sättigt das Filtrat mit kohlens. Natrium und destillirt die Oxybase mit Wasserdampf ab. Das zu einer Krystallmasse erstarrende Product erscheint aus verdünntem Alkohol in prismatischen, farblosen, bei 74° schmelzenden Krystallen.

Es siedet bei 266 bis 267° und sublimirt theilweise schon bei 100°. Von Wasser wird es schwer, von Benzol, Aether und heifsem Alkohol leicht gelöst. Der Körper bildet mit Säuren und Basen *Salze*, er löst sich nicht in kohlens. Alkalien. Aus der Lösung in Aetzalkalilaugen fällt ihn Kohlensäure wieder aus. Das Chlorhydrat, Nitrat und Sulfat sind in Wasser leicht löslich. Chromsäure wirkt oxydirend ein. Das *Chloroplatinat*, $(C_{10}H_8HO . HCl)_2 . PtCl_4 . 2 H_2O$, krystallisirt aus heifsem Wasser in büschelförmig gruppirten hellgelben Nadeln, die kaltes Wasser schwer löst. Bei 100° entweicht das Krystallwasser nicht. *Tetrahydro-o-oxychinaldin*, $(OH)C_{10}H_{12}N$, entsteht durch Reduction des o-Oxychinaldins mit Zinn und Salzsäure. Es ist eine bei 278 bis 282° siedende Flüssigkeit. — Zur Darstellung des *o-Methoxychinaldins*, $(CH_3O)_{[2]}C_{10}H_8N$, behandelt man entweder o-Oxychinaldin mit Jodmethyl, oder zweckmäfsiger erhitzt man o-Anisidin (2 Thle.) mit roher Salzsäure (4 Thln.) und Paraldehyd (3 Thln.) einige Stunden im Wasserbade, setzt Wasser zu, scheidet aus dem Filtrate die Rohbase mit Natronlauge ab, löst sie in Aether und destillirt dessen Verdunstungsrückstand. Aus Benzol krystallisirt das o-Methoxychinaldin in schönen farblosen, bei 125° schmelzenden und bei 282° unzersetzt siedenden Krystallen. Sein Dampf reizt zum Niefsen. Wasser nimmt die Base schwer, Alkohol, Aether, sowie heifses Benzol leicht auf. Das *salzs.*, *schwefels.* und *salpeters. Salz* lösen sich leicht, das *chroms. Salz* schwer in kaltem Wasser. Letzteres krystallisirt aus heifsem Wasser in langen, orangerothen Nadeln. Das *Platindoppelsalz*, $(C_{11}H_{11}NO . HCl)_2 . PtCl_4$, bildet gelbe, schwer lösliche Nadeln. *Tetrahydro-o-methoxylchinaldin*, $(CH_3O)_{[2]}C_{10}H_{12}N$, resultirt aus der vorigen Verbindung durch Erwärmen mit Zinn und Salzsäure. Es ist eine farblose, bald dunkel werdende, bei 270° unzersetzt siedende Flüssigkeit, die sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löst. Die Base liefert eine *Nitrosoverbindung*. Das *Chlorhydrat*, $(CH_3O)C_{10}H_{12}N . HCl$, bildet ein krystallinisches, leicht in Wasser lösliches, bei etwa 150° in sternförmigen Krystallen sublimirendes Pulver. Mit Jodmethyl auf 100° erhitzt liefert

die Base das *Methylderivat*, $(CH_3O)C_{10}H_{11}N(CH_3)$, ein farbloses, bei 260 bis 262° siedendes Oel. Die Krystalle des *Chlorhydrats* sind leicht löslich. Erwärmt man die Base mit Benzotrichlorid und Chlorzink, so entsteht ein grüner Farbstoff. Das *Chloroplatinat*, $(C_{12}H_{17}NO . HCl)_2 . PtCl_4$, stellt gelbe, sternförmig gruppirte Nadeln vor. — *p-Oxychinaldin* wird der o-Verbindung entsprechend dargestellt. Es ist mit Wasserdampf nicht flüchtig, läfst sich aber fast unzersetzt destilliren und aus heifsem Wasser umkrystallisiren. Die farblosen, spiefsigen, bei 213° schmelzenden Krystalle desselben lösen sich sehr schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Säuren und Alkalilaugen nehmen den Körper auf. Das *Chloroplatinat*, $(C_{10}H_9NO . HCl)_2 . PtCl_4 . 2 H_2O$, scheidet sich aus wässeriger Flüssigkeit allmählich in sternförmig gruppirten gelben Nadeln aus, die das Wasser bei 100° verlieren. — *β-Oxychinaldin* krystallisirt aus heifsem Alkohol in farblosen, silberglänzenden, bei 232 bis 234° schmelzenden Blättchen. Bei der Destillation zersetzt es sich etwas. Wasser löst es auch in der Siedehitze kaum, kalter Alkohol schwer, heifser leichter, Aether leicht. Die *Salze* mit Säuren sind gelb und krystallisiren sehr gut, das *Chlorhydrat* $(+ 2 H_2O)$ und *Sulfat* aus heifsem Wasser in langen citronengelben, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln. Das salzs. Salz giebt das Wasser beim Stehen über Schwefelsäure ab. Das citronengelbe *Chloroplatinat* $(+ 2 H_2O)$ besteht aus kleinen Nadeln und giebt das Wasser bei 100° nicht ab. Freie Alkalien lösen das β-Oxychinaldin, kohlensaure nicht. Dasselbe ist von Knorr's (1) γ-Oxychinaldin verschieden. — Dieselben stellten ferner die Chinaldinbasen aus dem festen Cumidin und den beiden Naphtylaminen dar. Festes Cumidin (1 Thl.) liefert mit Paraldehyd (1 Thl.) und roher Salzsäure (2 Thln.) bei 100 bis 110° *Trimethylchinaldin*, $(CH_3)_3C_{10}H_6N$. Zur Entfernung unveränderten Cumidins behandelt man mit salpetriger Säure. Die Base ist ein chinaldinartig riechendes, bei 297 bis 300° siedendes, bei etwa 20° erstarrendes Oel. Es löst sich nicht in Was-

(1) JB. f. 1883, 1325.

ser, leicht in Alkohol und Aether. Das *Chloroplatinat* ist schwer löslich. Das *saure chroms. Salz*, $(C_{18}H_{15}N)_2 . Cr_2O_7H_2$, krystallisirt aus heifsem Wasser in langen, goldgelben Nadeln. — *α*-Naphtylamin liefert in gleicher Weise *α-Naphtochinaldin*, $C_{10}H_6$=[$-N_{[α]}$=C($CH_3$)–CH=CH–], eine schwere, oberhalb 300° siedende Flüssigkeit von chinaldinähnlichem Geruche. Das *salzs.*, *salpeters.* und *schwefels. Salz* lösen sich leicht in Wasser; die stark verdünnten Lösungen fluoresciren blau. Das *Chloroplatinat*, $(C_{14}H_{11}N . HCl)_2 . PtCl_4 . 2 H_2O$, scheidet sich aus heifsem Wasser in concentrisch gruppirten Nadeln aus, die bei 100° das Wasser abgeben. Das *saure chroms. Salz*, $(C_{14}H_{11}N)_2 . Cr_2O_7H_2$, erscheint aus viel heifsem Wasser in gelben Krystallen, die sich bei 100° theilweise zersetzen. — *β-Naphtochinaldin* wird der *α*-Verbindung entsprechend dargestellt. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in grofsen farblosen, bei 82° schmelzenden Nadeln. Ueber 300° siedet es ohne Zersetzung. Wasser nimmt es schwer, Alkohol wie Aether leicht auf. Das *Platindoppelsalz* (+ $2 H_2O$) bildet gelbe, schwer lösliche, bei 100° das Wasser abgebende Nadeln. Das *saure Chromat* stellt kleine gelbe, auch in heifsem Wasser schwer lösliche Nadeln vor, die sich bei 100° theilweise zersetzen.

G. Schultz (1) verwirft die Annahme von Döbner und v. Miller (2), dafs die von Diesen aus Paraldehyd, Anilin und Salzsäure in der Kälte statt des *Chinaldins* erhaltenen festen Basen Zwischenproducte bei des letzteren Bildung seien. Diese Basen gehen nämlich nach Schultz (3) beim Kochen mit concentrirter Salzsäure nicht in Chinaldin über. Döbner und v. Miller beobachteten einen solchen Uebergang bei höherer Temperatur. Bei Seinem (3) Verfahren der Chinaldindarstellung erhielt Schultz kein *Monoäthylanilin*, aber *Hydrochinaldin* und hoch siedende *Chinaldinbasen*, sowie neutrale Körper.

Nach O. Döbner und W. v. Miller (4) lassen sich *Homologe* (5) *des Chinaldins* mit Hülfe sämmtlicher Homologen

(1) Ber. 1884, 1965. — (2) Dieser JB. S. 780. — (3) JB. f. 1883, 1323. — (4) Ber. 1884, 1712. — (5) JB. f. 1883, 1326.

des Acetaldehyds mit primärem Alkoholradical gewinnen, während die mit secundärem Radical in anderer Richtung wirken. Es wurden Chinaldine dargestellt mit *Propionaldehyd*, normalem *Butyraldehyd*, *Isovaleraldehyd* und *Oenanthaldehyd*, und zwar nach dem beim gewöhnlichen Chinaldin befolgten Verfahren (1). — Das von F. H. Kugler mit Hülfe von Propionaldehyd gewonnene Homologe des Chinaldins, $C_{12}H_{13}N$, krystallisirt aus Aether in grofsen Prismen vom Schmelzpunkt 56° und Siedepunkt 268 bis 269° (711 mm Barom.), die sich ziemlich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Benzol und Aether lösen. Haushofer fand die Krystalle monoklin. Die *Salze* mit Mineralsäuren sind sehr leicht in Wasser löslich. Das *Sulfat* und *Chlorhydrat* krystallisiren aus Alkohol in kleinen farblosen Prismen. Das *Chloroplatinat*, das *Pikrat* und das *saure Chromat* sind schwer löslich. Ersteres, $(C_{12}H_{13}N . HCl)_2 . PtCl_4$, krystallisirt aus heifsem Wasser in hellgelben feinen Nadeln oder schönen, klinorhombischen Zwillingskrystallen. Das pikrins. Salz, $C_{12}H_{13}N . C_6H_3N_3O_7$, wird aus heifser wässeriger Lösung in gelben Krystallen, das saure chromsaure, $(C_{12}H_{13}N)_2 . Cr_2O_7H_2$, in gelbbraunen kleinen Prismen erhalten. Das durch Erwärmen der Base mit Jodmethyl (je 1 Mol.) auf dem Wasserbade entstehende *Jodmethylat*, $C_{12}H_{13}N . CH_3J$, ist in heifsem Wasser und heifsem Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in citronengelben, in Aether unlöslichen, bei 196° unter partieller Zersetzung schmelzenden Nadeln. Bei der Oxydation der Base, in der beim Chinaldin (2) angegebenen Weise, mit Chromsäure und Schwefelsäure entsteht eine bei 140° schmelzende, aus heifsem Wasser in farblosen Krystallen sich ausscheidende Säure, $C_{11}H_9NO_2$, welche ein schwer lösliches *Kupfersalz*, $(C_{11}H_8NO_2)_2Cu$, und beim Erhitzen mit Natronkalk ein bei 250° siedendes *Methylchinolin*, $C_{10}H_9N$, giebt, dessen *Platindoppelsalz*, $(C_{10}H_9N . HCl)_2 . PtCl_4 . 2H_2O$, in orangegelben Nadeln krystallisirt. Der Körper ist wahrscheinlich *β-Methylchinolin* (3), $C_6H_4{=}[-N{=}CH-C$

(1) JB. f. 1883, 1323. — (2) JB. f. 1883, 1325. — (3) Vgl. Riedel, JB. f. 1883, 1210 (β-Aethylbenzochinolin).

$(CH_3)$=CH–]. Die bei 140° schmelzende Säure ist demnach *β-Methylchinolinmonocarbonsäure*, $C_6H_4$=[–N=C($CO_2H$)–C($CH_3$)=CH–], und die Base, aus welcher sie entstand, ein (α-) *Aethyl-β-methylchinolin*, $C_6H_4$=[–N=C($C_2H_5$)–C($CH_3$)=CH–]. Um das Aethylmethylchinolin vollständig zu reduciren ist 12 stündiges Erhitzen mit 4 Thln. Salzsäure und überschüssigem Zinn erforderlich. Die *Hydrobase*, $C_{12}H_{17}N$, ist eine farblose, angenehm riechende, bei 260 bis 262° (718 mm Druck) siedende Flüssigkeit. Mit Eisenchlorid giebt sie Rothfärbung, mit salpetriger Säure eine gelbrothe *Nitrosoverbindung*. Das *Platindoppelsalz* ist ein hellgelber krystallinischer Niederschlag. Das *Chlorhydrat* ist schwer löslich und krystallisirt aus heißem Wasser in concentrisch gruppirten farblosen Nädelchen. Als Nebenproducte treten bei der Darstellung des α- Aethyl-β-methylchinolins, *Monopropylanilin* und in geringerer Menge die soeben beschriebene Hydrobase auf. Das erstere, $C_6H_5NH(C_3H_7)$, ist eine bei 214 bis 216° siedende Flüssigkeit, die eine krystallinische *Nitrosoverbindung* und ein in langen, radial angeordneten Prismen krystallisirendes *Chloroplatinat* liefert. Die Hydrobase tritt in beträchtlicher Menge auf, wenn dem Gemisch von Anilin und Propionaldehyd die Salzsäure nach und nach zugesetzt wird. — Das aus normalem Butyraldehyd und Anilin entstehende Homologe des Chinaldins ist ein bei 290° siedendes Oel; sein *Pikrat* krystallisirt gut. Die Base erhielt den Namen *Propyläthylchinolin*, $C_{14}H_{17}N$. — Aus Isovaleraldehyd, Anilin und Salzsäure erhielt J. Spady ein *Butylpropylchinolin*, $C_{16}H_{21}N$, ein hellgelbes, chinaldinähnlich riechendes, bei 293 bis 294° siedendes Oel. Die *Salze* krystallisiren gut. Das *Nitrat* ist in kaltem Wasser fast unlöslich und scheidet sich als ein allmählich krystallinisch werdendes Oel ab. Das *Chlorhydrat* löst sich leicht in Wasser und krystallisirt in schiefwinkeligen, farblosen Platten. Das gleichfalls leicht lösliche *Sulfat* krystallisirt klinorhombisch. Das *Chloroplatinat*, $(C_{16}H_{21}N.HCl)_2.PtCl_4$, besteht aus gelben, schwer löslichen Nadeln, das *pikrins. Salz*, $C_{16}H_{21}N.C_6H_3N_3O_7$, aus großen, gelben Blättchen. — Um mit Oenanthaldehyd *(Oenanthol, normaler Heptylaldehyd)* ein Homologes des Chinaldins zu erhalten,

erhitzt man denselben (75 g) mit Anilin (20 g) und concentrirter Salzsäure (60 g) zwei Stunden auf dem Wasserbade, behandelt die obere ölige Schicht mit Wasserdampf, übersättigt die rückständige Flüssigkeit mit Alkali, nimmt mit Aether auf und fällt die alkoholische Lösung des Verdunstungsrückstandes mit Pikrinsäure. Aus dem so in schönen gelben Nadeln resultirenden Pikrate setzt man die Base durch Ammoniak in Freiheit. Dieselbe — das *Hexylamylchinolin*, $C_{20}H_{29}N$ — ist ein farbloses, zwischen 320 und 360° unzersetzt siedendes Oel, das bei — 15° dickflüssig, aber nicht fest wird. Seine Neigung, mit Säuren Salze zu bilden, ist gering. Concentrirte Salzsäure löst es nicht, wohl aber concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure. Wasser scheidet die freie Base als Oel wieder ab. Aus alkoholischer Lösung wird das *Sulfat* in Nadeln oder warzenförmigen Krystallen erhalten. Das *Pikrat*, $C_{20}H_{29}N . C_6H_3N_3O_7$, bildet gelbe, in Wasser und kaltem Alkohol schwer lösliche Nadeln. Das *Platindoppelsalz*, $(C_{20}H_{29}N . HCl)_2 . PtCl_4$, bildet große gelbe Blätter. Als Nebenproducte bei der Darstellung dieser Base entsteht eine *Tetrahydrobase*, $C_{20}H_{33}N$, die sich in der Mutterlauge vom pikrins. Hexylamylchinolin vorfindet und daraus durch Fällen mit Ammoniak und Aufnehmen mit Aether gewonnen werden kann. Sie siedete in unreinem Zustande zwischen 270 und 310°. Ein krystallinisches *Pikrat* und ein *Chloroplatinat* liefert sie nicht. Salpetrige Säure fällt aus ihren Lösungen ein gelbes Oel, wahrscheinlich eine *Nitrosoverbindung*.

*p-Monochlorchinaldin*, $C_{10}H_8ClN$, krystallisirt nach K. Haushofer (1) monosymmetrisch und verhält sich a : b : c = 2,2530 : 1 : 6,6778; β ist 79°42′. Es sind die Formen 0P(001), P($\bar{1}$11) und —P(111) vertreten, aber mit unvollzähliger Flächenentwickelung. Die Fundamentalwinkel sind (001):(100) = 79°42′, (001):(111) = 66°30′ und (100):(111) = 64°04′. Die optischen Axen fallen in die Symmetrieebene.

Derselbe (2) untersuchte das *o-Oxychinaldin* (3) kry-

(1) Zeitschr. Kryst. 9, 528. — (2) Daselbst, 527. — (3) Dieser JB. S. 783.

stallographisch. Das System ist das rhombische : a : b : c = 0,8942 : 1 : 1,8481. Es wurden nur die Flächen der Pyramide P(111) beobachtet. Die gemessenen Winkel waren (111) : (1$\bar{1}$1) = 77°40' und (111):(11$\bar{1}$) = 39°40'. Die optischen Verhältnisse konnten bei der geringen Durchsichtigkeit der Krystalle nicht festgestellt werden.

L. Berend (1) erhielt durch Einwirkung von *Paraldehyd* auf *Xylidin*, welches nach Jacobsen's Angabe aus o-Xylol (2) bereitet worden war, einen Körper von nahezu der Zusammensetzung eines *Dimethylchinaldins*. Derselbe schmolz bei 69 bis 70°, löste sich leicht in Aether, Alkohol und Benzol, kaum in Wasser. — Nach W. Merz (3) liefert die bei jener Reaction entstehende Base, $C_{12}H_{14}N$, ein in mikroskopischen, büschelförmig verwachsenen Nädelchen krystallisirendes *Platindoppelsalz*, $C_{12}H_{14}N . 2HCl . PtCl_4$.

Nach K. Haushofer (4) krystallisirt *Dimethylchinaldin*, $C_{12}H_{14}N$, monosymmetrisch und ist a : b : c = 1,0255 : 1 : 1,2489, β = 62°28'. Die Krystalle zeigen die Combinationen 0P(001), ∞P(110), P∞(10$\bar{1}$) und ∞P∞(100). Die Fundamentalwinkel sind (001):(110) = 70°00', (110):(1$\bar{1}$0) = 84°34' und (10$\bar{1}$):(00$\bar{1}$) = 112°02'. Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene.

R. Henriques (5) erhielt *Monoäthyl-β-naphtylamin* aus β-Naphtylamin nach den bekannten Methoden in Form eines dicken, in der Nähe der Quecksilberthermometergrenze unzersetzt siedendes Oeles, das in einer Kältemischung flüssig blieb. Das *Chlorhydrat*, $C_{10}H_7N(C_2H_5)H . HCl$, löst sich leicht in heifsem, schwer in kaltem Wasser und erscheint daraus in schönen blättrigen, bei 235° schmelzenden Krystallen. Bei der Destillation tritt nur ganz geringe Salzsäureabspaltung ein. Aus der wässerigen Lösung wird es durch Säuren gefällt. Nitrit erzeugt in saurer Lösung ein bei 49° schmelzendes *Nitrosoäthyl-β-naphtylamin*, $C_{10}H_7N(C_2H_5)NO$, das aus Alkohol oder Eisessig sich in weifsen

(1) Ber. 1884, 658. — (2) JB. f. 1878, 386. — (3) Ber. 1884, 1158. — (4) Zeitschr. Kryst. 9, 527. — (5) Ber. 1884, 2668.

Krystallen ausscheidet und mit concentrirter Schwefelsäure eine gelbe Färbung giebt.

Ch. Ris und A. Weber (1) haben Nitroderivate des *β-Dinaphtylamins* (2) dargestellt. *Dinitro-β-dinaphtylamin* entsteht beim Eintragen der Base in ein gekühltes Gemisch von Eisessig und rauchender Salpetersäure. Die Verbindung krystallisirt aus Cumol in gelbrothen Nadeln oder feinen Prismen, die bei 224 bis 225° schmelzen. — *Tetranitro-β-dinaphtylamin* entsteht meistens neben dem Diderivat und fast ausschliefslich wird es erhalten, wenn bei der Nitrirung nicht gekühlt wird. Der Körper löst sich sehr schwer in Benzol und Cumol, dagegen leicht in siedendem Nitrobenzol, aus welchem es beim Erkalten in gelben krystallinischen Körnern vom Schmelzpunkt 285 bis 286° sich ausscheidet. Nitrirt man mit rauchender Salpetersäure, so entstehen höher nitrirte Producte, die in Alkalien löslich sind.

Zd. H. Skraup (3) erhielt aus dem *β-Amidochinolin* von Riemerschmid durch Erhitzen mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure in ziemlich guter Ausbeute *Phenanthrolin*.

Zd. H. Skraup und O. W. Fischer (4) machten Mittheilungen über *Methylphenanthrolin*, $C_{13}H_{10}N_2$. Das erforderliche salzs. Toluylendiamin ($CH_3 : NH_2 : NH_2 = 1 : 2 : 4$) wurde aus dem gewöhnlichen Dinitrotoluol (Schmelzp. 71°) durch Reduction mit Zinn und Salzsäure dargestellt und zwar wurde direct die erste Krystallisation aus der mit Hülfe von Schwefelwasserstoff entzinnten, sodann eingedampften Flüssigkeit verwendet. Man erhitzt 40 g des Salzes mit 30 g Nitrobenzol, 100 g Glycerin und 100 g Schwefelsäure 4 Stunden lang zum Sieden, verdünnt mit Wasser, treibt das unveränderte Nitrobenzol mit Wasserdampf über und macht die rückständige Flüssigkeit alkalisch. Das ausfallende schwarzbraune Harz lieferte durch Lösen in verdünnter Salzsäure, Eindampfen und längeres Stehenlassen nach vorsichtigem Alkoholzusatz Krystalle von *salzs.*

(1) Ber. 1884, 197. — (2) JB. f. 1880, 623; f. 1881, 454, 570; f. 1882, 567; f. 1883, 741. — (3) Monatsh. Chem. 5, 531; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 90, 360. — (4) Monatsh. Chem. 5, 523; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 90, 352.

*Methylphenanthrolin.* Die Mutterlauge enthielt eine in Wasser unlösliche Base, deren Chlorhydrat harzig, in Wasser äufserst leicht, in Alkohol nicht löslich ist, während das chroms. Salz in Wasser unlöslich ist. Diese Base konnte weder durch Umkrystallisiren, noch durch Destillation, wobei sie sich zersetzte, gereinigt werden. Das salzs. Methylphenanthrolin wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Es löst sich in solchem in der Hitze sehr leicht, in der Kälte schwer. Löst man das salzs. Salz in Wasser und versetzt kochend mit Kaliumdichromat, so fallen gelbliche Nadeln eines *Chromats* aus, welches aus Wasser in rothen spröden Nadeln krystallisirt. Das daraus durch Ammoniak abgeschiedene Methylphenanthrolin bildet ein hellbräunliches, leicht erstarrendes Oel. Es enthält Krystallwasser und läfst sich wegen heftigen Schäumens beim Destilliren direct nicht rectificiren. Nach dem Trocknen bei 100° dagegen gelingt diese Operation unschwer und resultirt alsdann die Base als wasserfreies, gelbliches, sehr leicht krystallinisch erstarrendes Oel. Dasselbe siedet oberhalb der Quecksilberthermometergrenze, wenn rein, fast unzersetzt. In seinen Löslichkeitsverhältnissen ähnelt es dem Phenanthrolin (1). Es riecht schärfer als dieses. In Berührung mit Wasser wird es sofort weifs und undurchsichtig, indem die *Krystallwasserverbindung* ($+ 5 H_2O$) entsteht. Diese krystallisirt in ziemlich kurzen Prismen, deren Schmelzpunkt wie derjenige der wasserfreien Base bei 95 bis 96° liegt. Heifses Wasser löst die Base etwas schwerer als kaltes. Die Lösung in verdünntem Alkohol wird durch Eisenchlorid gelblichbraun, scheidet mit salpeters. Silber allmählich kugelige Aggregate von weifsen Nädelchen, mit essigs. Kupfer nach einiger Zeit lange, weiche, blaue Nadeln ab. Das *basische Chlorhydrat*, $C_{13}H_{10}N_2 . HCl . 4 H_2O$, krystallisirt aus Wasser oder Alkohol auch in Gegenwart freier Salzsäure in langen durchsichtigen, in Wasser sehr leicht, in Weingeist schwer löslichen Nadeln. Bei 100° entweicht das Krystallwasser langsam, bei 110° rascher, aber unter Zersetzung des Salzes in Base und

(1) JB. f. 1882, 525.

Säure. Das *chroms. Salz,* $(C_{13}H_{10}N_2)_2 . H_2Cr_2O_7$, wird bei rascher Krystallisation in weichen gelben, bei langsamer in spröden rothen Nadeln erhalten, welche letztere beim Aufbewahren bald gelb werden. Heifses Wasser löst ziemlich leicht, kaltes sehr schwer. Das *Chloroplatinat,* $C_{13}H_{10}N_2 . 2HCl . PtCl_4 . 2H_2O$, ist ein hellgelber, krystallinischer, in Wasser und Salzsäure auch in der Siedehitze sehr schwer löslicher Niederschlag. Die *Pikrinsäureverbindung* ist ein krystallinischer, in kochendem Alkohol sehr schwer löslicher Niederschlag, der bei 253° unter vorhergehender Braunfärbung schmilzt. Die Oxydation der Base läfst sich am besten durch Erwärmen von 8 g derselben mit 20 g concentrirter Schwefelsäure bis zur völligen Lösung und allmählichem Zusatz unter steter Kühlung von 10 g in wenig Eisessig gelöster Chromsäure bewirken. Man fällt mit wässeriger Chromsäure nach beendeter Reaction und entsprechender Verdünnung mit Wasser die unveränderte Base sammt der Hauptmenge der entstandenen Säure aus, zerlegt den Niederschlag mit Ammoniak und dampft das Filtrat ein. Dabei scheidet sich unter Ammoniakverlust die Säure in gelben Nadeln aus. Zur völligen Reinigung wird sie in kochendem Eisessig suspendirt, Salzsäure bis zur völligen Lösung eingeleitet und dann etwa 1 Vol. Wasser zugesetzt. Die Säure wird so in fast weifsen, weichen Nädelchen gewonnen. Diese *Phenanthrolinmonocarbonsäure,* $C_{13}H_8N_2O_2$, löst sich kaum in kaltem, sehr schwer in heifsem Wasser, schwer in Alkohol, Eisessig und verdünnter Essigsäure, leicht in Alkalilaugen und Mineralsäuren. Schmelzen erfolgt unter Zersetzung bei 277°. Die Säure krystallisirt wasserfrei und giebt weder mit Eisenchlorid noch mit schwefels. Eisenoxydul eine Färbung. Das *Calciumsalz,* $[(C_{13}H_7N_2O_2)_2Ca . 5H_2O]_2 . C_{13}H_8N_2O_2$, bildet weifse, undurchsichtige, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Dasselbe war durch Kochen der Säure mit Wasser und kohlens. Calcium bis zur völligen Lösung der Säure und starkes Concentriren des Filtrates dargestellt worden. Bei der Destillation des Salzes mit Aetzkalk in Dunkelrothglühhitze entstand Phenanthrolin.

---

**Diazo- und Azoverbindungen; Hydrazine; Indigo.**

E. Lippmann und F. Fleifsner (1) berichteten abermals (2) über die *Azyline*. Die Resultate der Untersuchungen wurden schon im vorigen Jahresberichte (Seite 759) aus einer anderen Quelle gebracht. Nachzutragen ist u. a. der Schmelzpunkt (263 bis 265°) des *Dimethyldiäthyl-p-phenylendiamins*.

Nach P. Griefs (3) ist es eine sehr charakteristische Eigenschaft aller *Diazoverbindungen*, die nicht *Sulfosäuren* sind, *Perbromide* zu bilden. Das *Diazoazobenzol* giebt ein solches, welches einen braunrothen krystallinischen Niederschlag bildet. Durch Ammoniak wird es sofort in *Triazoazobenzol (Diazoazobenzolimid)*, $C_6H_5N{=}NC_6H_4N{-}N{=}N$ (wobei $C_6H_4$ und das letzte N durch einen Strich verbunden), verwandelt, welches in hellgelben, explosiven Nadeln krystallisirt, sich nicht in Wasser, schwer in Alkohol, sehr leicht in Aether löst.

Th. Curtius (4) stellte *Diazo-* und *Diazoamidoverbindungen der Fettreihe* dar. Dem von Ihm (5) früher durch Versetzen einer wässerigen Lösung des *salzs. Glycocoll-(Glycin-)Aethyläthers* mit salpetrigs. Natrium erhaltenen öligen Körper von der Zusammensetzung $C_4H_6N_2O_2$ eines Diazoëssigäthers (5), in dem ein Atom Wasserstoff fehlt, entsprechende Verbindungen liefern auch die *Chlorhydrate* der *Aether* von *Alanin*, *Tyrosin*, *Leucin*, *Amidomalonsäure* und *Asparaginsäure*, indem sie in Form von gelben Oelen die um 1 Wasserstoffatom ärmeren Diazoverbindungen der Säureäther liefern. Unentschieden ist es noch, ob die um 1 Atom H ärmeren Diazopropionsäure-, Diazobernsteinsäureäther u. s. w. aus den Nitriten der betreffenden Amidosäureäther, wie der Diazoëssigäther (6) aus salpetrigs. Amidoëssigsäure-(Glycocoll-)äther, durch Abspaltung von 2 Mol.

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 89, 756. — (2) JB. f. 1882, 508, 579; f. 1883, 758. — (3) Ber. 1884, 605 (2). — (4) Ber. 1884, 953; vgl. auch diesen JB.: Säuren der Fettreihe. — (5) JB. f. 1883, 1040. Dort ist die Verbindung fälschlich als Diazoëssigäther minus 1 Mol. $H_2O$ bezeichnet. — (6) Richtiger wäre der Körper vielleicht *Dehydrodiazoëssigsäureäther* zu nennen. *(B. !)*.

Wasser entstehen. *Diazoëssigsäure-Methyl-, -Aethyl-* und *-Amyläther* entstehen aus den *salpetrigs. Amidoëssigäthern* thatsächlich durch Abspaltung zweier Mol. Wasser. Die Nitrite erhält man leicht durch Schütteln der salzs. Aether in trockenem Aether mit salpetrigs. Silber, Ausziehen des Niederschlags mit kaltem absolutem Alkohol und Verdunsten der Lösung im Vacuum. *Salpetrigsäure-Glycocolläthyläther*, $NO_2H . NH_2CH_2COOC_2H_5$, bildet so dargestellt grofse farblose Krystalle. Ueberläfst man denselben kurze Zeit sich selbst oder erhitzt ihn auf etwa 50° oder destillirt ihn mit Wasserdampf, so zerfällt er in Wasser und jenen wasserstoffärmeren Diazoëssigäther, $CHN_2COO(C_2H_5)$. Dem Umstande, dafs in den Diazoverbindungen der Fettreihe das Stickstoffdoppelatom 2 Affinitäten des Methylkohlenstoffs der Essigsäure sättigt, schreibt Derselbe die grofse Beständigkeit jener Körper zu. Die ganz reinen Diazoëssigäther können in Quantitäten von 2 bis 3 g bei gewöhnlichem Luftdruck unzersetzt aus dem Oelbade, nicht aber über freier Flamme destillirt werden. Diazoëssigsäure-Aethyläther siedet uner 721 mm Barometerstand bei 143°. Er läfst sich durch Destillation mit Wasserdampf reinigen. Bei den meisten Umsetzungen des Körpers werden die Stickstoffatome abgespalten. In allen den Fällen, in denen Wasser zugesetzt wurde oder welches aus den in Reaction getretenen Körpern gebildet werden konnte, entstanden *Glycolsäurederivate*. So liefern Eisessig, Benzoësäure resp. Hippursäure in höherer Temperatur glatt *Acetyl-, Benzoyl-* beziehungsweise *Hippurylglycolsäureäther*. Die Halogene und Mineralsäuren reagiren schon in der Kälte äufserst heftig mit dem Diazoëssigäther. Ein Tropfen Schwefelsäure bewirkt eine starke Detonation. Chlor, Brom und Jod erzeugen die dihalogenisirten Essigäther, Wasserstoffsäuren in wässeriger Lösung neben halogenhaltigen Essigäthern stets Glycolsäureäther. Flufssäure giebt, je nach der vorhandenen Wassermenge, sogar ausschliefslich Glycolsäure- oder Diglycolsäureäther. Die trockenen gasförmigen Wasserstoffsäuren erzeugen nur die einfach halogenisirten Essigäther. — Beim Erhitzen von Diazoëssigäther mit *Bittermandelöl* und Behandeln des öligen Productes mit ver-

dünntem Alkali entsteht Phenylessigsäure. *Benzamid* und Diazoëssigäther liefern in der Hitze nicht den erwarteten Hippursäureäther, sondern einen schön krystallisirenden, neutral reagirenden Körper vom Schmelzpunkt 95°, der noch zu untersuchen ist. *Toluol* reagirt nicht auf den Diazoäther, auch nicht in der Siedehitze. Bei der Reduction mit Zink und Eisessig in ätherischer Lösung ergiebt der Diazoëssigäther *Hydrazinessigsäureäther*, der Fehling'sche Lösung schon in der Kälte reducirt und dessen *salzs. Salz* beim Verdampfen der Lösung mit Salzsäure rasch in salzs. Glycocoll und Chlorammonium zerfällt. Kalium und Natrium lösen sich in Diazoëssigäther unter Wasserstoffentwicklung und Bildung eines braunen Niederschlages. Natriumalkoholat fällt aus einer Aetherlösung des Diazoëssigäthers ein gelbes krystallinisches Salz, wahrscheinlich eine Verbindung des Alkoholats mit dem diazotirten Aether. — Beim Einleiten der vermittelst arseniger Säure und Salpetersäure entwickelten Gase in eine ätherische Lösung des freien *Glycocolläthers* (1) fällt zunächst in großer Menge ein orangegelbes, in Aether unlösliches Oel aus, das Curtius nach seinem Verhalten für *Diazoamidoëssigsäureäther* hält. Diazoëssigäther bildet sich bei diesem Verfahren erst später. Die Amidosäuren der Fettreihe an und für sich sind nicht fähig, beständige Diazoverbindungen zu liefern, ebensowenig bei den zweibasischen Säuren die sauren Aether, wohl aber die neutralen. So ergiebt *Asparaginsäure-Monoäthyläther*, dessen *Chlorhydrat* aus einer Alkohollösung der Säure durch Salzsäuregas bei niedriger Temperatur gut krystallisirt gefällt wird, mit Natriumnitrit keine beständige Diazoverbindung, während der *Diäthyläther Diazo-*

(1) Zur *Darstellung* desselben wendet man statt der im JB. f. 1883, 1040 angegebenen Methode vortheilhafter die folgende an. Man schüttelt sein Chlorhydrat mit Silberoxyd und trockenem Aether einige Stunden, verdunstet das Filtrat über Baryumhydrat und destillirt den Aether im Vacuum. Die Ausbeute beträgt 75 bis 80 Proc. der Theorie, der Siedepunkt ist 149°. Behufs längerer Aufbewahrung muſs der Aether stark mit trockenem Aethyläther versetzt werden.

*bernsteinsäureäther* liefert. Eine durch längeres Stehenlassen des Diazoëssigäthers mit concentrirtem wässerigem Ammoniak erhaltenen Lösung des Aethers hinterläſst beim Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure eine braungelbe, krystallinische, in Aether unlösliche Masse, die aus absolutem Alkohol in schönen goldgelben, unter Zersetzung bei 97° schmelzenden Blättchen krystallisirt, die sich wie ein *Diazoacetamid*, $CHN_2 . CO(NH_2)$, verhalten. — Das schön krystallisirende *salpetrige. Benylamin* zerfällt beim Erwärmen sofort unter starker Stickstoffentbindung. *Diazobenzylen* scheint demnach nicht existenzfähig zu sein.

Eine fast gleichzeitig mit der Abhandlung von A. W. Hofmann (1) über die Umwandlung *aromatischer Amine* in *Phenoläther* erschienene Publication von S. Haller (2) handelt ebenfalls von der Einwirkung von Alkohol auf *Diazokörper* und zwar zunächst desgleichen auf *schwefels. Diazocumol* aus *festem Cumidin (Pseudocumidin)*. Doch wurde in diesem Falle das Diazocumolsulfat zuerst isolirt, sodann unter einem Druck von 200 mm Quecksilber längere Zeit mit 99 procentigem Alkohol gekocht. Der Verdampfungsrückstand des Alkohols stellte nach dem Schütteln mit Alkalilauge und dem Entwässern mit festem Kaliumhydrat ein bei 211 bis 215° siedendes Oel dar. Die bei 212 bis 213° (uncorr.) (3) übergehende Hauptfraction erwies sich als *Cumenyläthyläther*, $C_6H_2(CH_3)_3OC_2H_5$. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure vom spec. Gewichte 1,70 auf 160° lieferte sie Jodäthyl und Cumenol. Auch konnte der Körper durch Kochen einer Lösung von Cumenol in Alkali mit Jodäthyl am Rückfluſskühler gewonnen werden. *Schwefels. Diazobenzol* lieferte beim Kochen mit Alkohol *Phenetol*, *schwefels. β-Diazonaphtalin* neben wenig Naphtalin *β-Naphtoläthyläther*, $C_{10}H_7OC_2H_5$, der zu wasserklaren Krystallen vom Schmelzpunkt 34° und einem Siedepunkt von etwa 270° (uncorr.) erstarrt und durch

(1) Dieser JB. S. 731. — (2) Ber. 1884, 1887. — (3) Vgl. dagegen den von Hofmann a. a. O. angegebenen Siedepunkt.

Jodwasserstoffsäure in *β*-Naphtol und Jodäthyl gespalten wird. — E. Wroblewsky (1) bemerkte zu der vorstehenden Abhandlung und der darin citirten von A. W. Hofmann (2), daſs Er schon vor vielen Jahren (3) durch Erhitzen von *schwefels. Diazoverbindungen Phenoläther* dargestellt habe.

Nach C. Liebermann und St. v. Kostanecki (4) bilden sich bei der Einwirkung von *Diazoverbindungen* auf *Phenole* fast immer gleichzeitig zwei verschiedene Producte, die durch kalte verdünnte Natronlauge von einander getrennt werden können. Dieser Befund ergab sich beispielsweise für die Reaction zwischen *Diazobenzol* und *Phenol*, resp. *o*- und *p-Kresol*, sowie von Diazobenzol, den *Diazocumolen* aus *flüssigem* und *festem Cumidin* und von *Diazoxylol* auf *Resorcin*. Die dabei gleichzeitig auftretenden Producte sind nicht isomer, sondern die in Alkalilauge unlöslichen derselben enthalten viel mehr Stickstoff als die anderen, normalen Producte. Jene unlöslichen sind nicht immer Disazoverbindungen (siehe unten). — Bei der Darstellung des *Phenylazo-p-kresols*, $C_6H_5N=NC_6H_3(OH)_{[1]}(CH_3)_{[4]}$, nach der Vorschrift von Mazzara (5) entsteht neben jenem Körper ein in Alkali unlösliches Product, welches aus seiner Lösung in Natriumalkoholat durch Wasser in braunen Nadeln gefällt wird und sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren läſst. *Phenylazo-o-kresol*, $C_6H_5N_2C_6H_3(OH_{[1]}, CH_{3[2]})$, kann ebenso dargestellt und gereinigt werden wie die p-Verbindung. Es bildet goldglänzende Blättchen und Nadeln vom Schmelzpunkt 128 bis 130°, die in kalter Alkalilauge löslich sind, Wolle gelb färben und von Schwefelsäure mit brauner Farbe aufgenommen werden. Neben diesem Körper entsteht gleichzeitig ein in Alkali unlöslicher Farbstoff. — Auch bei der Darstellung des *Cumylazoresorcins*, $C_6H_2(CH_3)_3N=NC_6H_3(OH)_2$, aus Diazocumol aus flüssigem Cumidin und Resorcin nach der gewöhnlichen Methode entsteht als Nebenproduct ein in Alkali

(1) Ber. 1884, 2703. — (2) Dieser JB. S. 781. — (3) JB. f. 1870, 765 (schwefels. Diazochlortoluole gegen Alkohol). — (4) Ber. 1884, 130. — (5) JB. f. 1879, 465 (p-Oxyazotoluol).

unlöslicher Körper. Das Cumylazoresorcin krystallisirt aus Alkohol in kleinen rothen, bei etwas oberhalb 200° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln, welche concentrirte Schwefelsäure mit grünlich-gelbbrauner Farbe löst. Das in Alkali unlösliche Product ist vielleicht eine *Disazoverbindung*, nämlich *Cumylazoresorcinazocumyl*, $[C_6H_2(CH_3)_3N_2]_2C_6H_2(OH)_2$. Es löst sich in starker Schwefelsäure mit kirschrother Farbe.

C. Liebermann und St. v. Kostanecki (1) machen weitere (2) Mittheilungen über das Verhalten von *Diazokörpern* gegen *Phenole*. Durch Reduction des *Phenylazo-p-kresols*, $C_6H_5N_2C_6H_3(OH)_{[1]}(CH_3)_{[4]}$, gelangten Sie zu gleichen Resultaten wie Nölting und Kohn (3), indem ein *Amido-p-kresol* entstand. Dies wurde aus Benzol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 136° erhalten. Auch beziehentlich der Reduction des *Phenylazo-o-kresols* bestätigten Dieselben die Angaben von Nölting und Kohn, jedoch machten Sie über die Löslichkeitsverhältnisse des dabei entstehenden *Amido-o-kresols* etwas abweichende Angaben. Sie fanden es nämlich in Aether, Benzol und Chloroform für die Krystallisation zu schwer löslich und krystallisirten es daher aus siedendem Xylol um. Eisenchlorid bewirkt eine rothe Färbung. — Die von Ihnen in der vorigen Mittheilung (2) besprochenen, bei der Einwirkung von Diazobenzol auf Phenol, o- und p-Kresol und von Diazobenzol und Diazocumol auf Resorcin neben den in Alkali löslichen sich gleichzeitig bildenden, in Alkali unlöslichen Verbindungen gehören in den Einzelfällen verschiedenen Klassen von Verbindungen an und ihre Entstehung hängt zum Theil von den Versuchsbedingungen ab. Hält man beispielsweise bei der Darstellung des Phenylazo-p-kresols die von Nölting und Kohn (3) angegebenen Bedingungen ein, so entsteht kein in Alkali unlösliches Nebenproduct. Dabei ist es Bedingung, daſs man dem Reactionsgemisch für die Bildung der Diazoverbindung erst genügende Zeit läſst, bevor man es zu der alkalischen Kresol-

(1) Ber. 1884, 876. — (2) Siehe die vorige Abhandlung. — (3) Dieser JB. S. 805.

lösung giefst. Arbeitet man bei der Darstellung des Phenylazo-p-kresols nach Mazzara's (1) Angaben und bei der Bereitung des Phenylazo-o-kresols und Phenylazophenols (Oxyazobenzols) in entsprechender Weise, wie Liebermann und St. v. Kostanecki (a. a. O.) es auch gethan hatten, so treten in besonders grofser Menge die in Alkali unlöslichen Producte auf. Diese entstehen indessen auch beim Arbeiten mit den richtigen molekularen Verhältnissen. Man reinigt sie durch Lösen in alkoholischer Natronlauge und Ausfällen mit Wasser. Bei vorsichtigem Wasserzusatz zu ihrer Alkohollösung werden sie in hellgelben bis braunen Nadeln erhalten. Die Körper entwickelten in den drei obigen Fällen beim Erhitzen mit Salzsäure Stickstoff und erwiesen sich sämmtlich als *Diazoamidobenzol*. — Die bei der Verarbeitung von *Diazoverbindungen* mit *Resorcin* fast immer entstehenden, in Alkali unlöslichen Körper sind stets *Disazoverbindungen*. Um die bei der Reaction von salzs. Diazobenzol (1 Mol.) auf Resorcin (1 Mol.) und Kali (1 Mol.) entstehenden Producte, deren eines (Typke's (2) *α-Dioxyazobenzol)* in Alkalien und in Alkohol leicht löslich ist, während sich das andere (Typke's *β-Dioxyazobenzol*) in Alkali nur schwerer als jenes, in Alkohol aber sehr schwer löst, bedient man sich am besten des Alkohols. Für das in Alkohol lösliche Product, das *Phenylazoresorcin*, $C_6H_5N{=}NC_6H_3(OH)_2$, fanden Sie den Schmelzpunkt 168° (3). Das in Alkohol schwerlösliche Derivat, welche weder R. Meyer und H. Kreis (4) noch auch Wallach (5) nach Typke's Vorschrift darzustellen vermochten, wurde von Wallach ganz richtig als ein Phenyldisazoresorcin angesehen, aber irrthümlicherweise für identisch mit Seiner gleich zusammengesetzten Verbindung gehalten, mit welcher sie die Löslichkeit in Alkalilaugen und den Schmelzpunkt gemein hatte. Liebermann und v. Kostanecki erhielten den Körper nach obiger Vorschrift in der Menge von etwa

(1) JB. f. 1879, 465 (p-Oxyazotoluol). — (2) JB. f. 1877, 491. — (3) Vgl. Typke (a. a. O.). — (4) JB. f. 1883, 791. — (5) JB. f. 1882, 1483.

25 Proc. vom Phenylazoresorcin, beim Arbeiten mit so concentrirten Flüssigkeiten, wie sie Nölting und Kohn (a. a. O.) für Phenylazo-p-kresol anwandten, dagegen in einer Ausbeute von 66 Proc. der Gesammtmenge. Das *Phenyldisazoresorcin*, $(C_6H_5N_2)_2C_6H_2(OH)_2$, löst sich sehr schwer in Alkohol; 1 Liter kochender Alkohol nimmt nur wenige Gramm davon auf. Seine grofsen, breiten, rothen Nadeln schmelzen bei 220 bis 222°. Um es umzukrystallisiren löst man dasselbe in heifsem Chloroform und fällt mit Alkohol. Stärkere Alkalilösungen nehmen die Verbindung auf, dagegen kann man sie durch $^1/_8$ Normalkalilösung noch vom Phenylazoresorcin trennen. Der Körper ist Wallach's (1) *α*- und *β-Resorcindisazobenzol* (Phenyldisazoresorcin) isomer. Er löst sich in Alkali und in concentrirter Schwefelsäure mit braungelber Farbe. Sein Diacetylderivat, das *Phenyldisazodiacetylresorcin*, $(C_6H_5N_2)_2C_6H_2(OC_2H_3O)_2$, krystallisirt in bei 137 bis 138° schmelzenden orangefarbigen Nadeln. Mit Zinn und Salzsäure behandelt spaltet sich dieses Phenyldiazoresorcin in Anilin und *Diamidoresorcin*, $C_6H_2(OH)_2(NH_2)_2$, welches letztere mit den von Fitz (2) besprochenen als identisch befunden wurde. Suspendirt man eine kleine Menge des Chlorhydrats dieses Diamidoresorcins in Chloroform, schüttelt mit 2 bis 3 Tropfen Natronlauge und setzt viel Wasser zu, so wird dieses sehr schön kornblumenblau gefärbt. — Das bei der Einwirkung von *Diazocumol* aus dem *Cumidin* (3) aus Pseudocumol *(Amidopseudocumol)* auf Resorcin neben einem *Cumylazoresorcin* entstehende in Alkali unlösliche Product ist ein *Cumyldisazoresorcin*, $[C_6H_2(CH_3)_3N_2]_2C_6H_2(OH)_2$. Jenes Cumylazoresorcin, $C_6H_2(CH_3)_3N_2C_6H_3(OH)_2$, wird von Alkali mit braungelber Farbe aufgenommen und krystallisirt in kleinen, rothen, bei 199° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln. Es gleicht also sehr seinem früher (4) beschriebenen Homologen. Das gleichzeitig gebildete Cumyldisazoresorcin stellt kleine, rothe, in starker Schwefelsäure mit rother Farbe lösliche Nadeln vor.

(1) JB. f. 1882, 1484. — (2) JB. f. 1875, 431. — (3) JB. f. 1882, 542. — (4) Liebermann und v. Kostanecki, a. a. O.

— Bei der Einwirkung von *p-Diazophenetol* auf Resorcin entsteht kein in Alkali unlösliches Product, sondern nur das *p-Phenetolazoresorcin*, welches schöne rothe, leicht in Chloroform, mäſsig leicht in Alkohol lösliche Blätter vom Schmelzpunkt 165 bis 167° bildet. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit braunrother Farbe auf. — Läſst man p-Diazophenetol auf *p-Kresol* einwirken, so erhält man nur das in Alkali mäſsig leicht lösliche *p-Phenetolazo-p-kresol*, $C_6H_4(OC_2H_5)N_2C_6H_4(CH_{3[1]}, OH_{[4]})$. Dasselbe bildet goldglänzende, bei 103 bis 104° schmelzende Blättchen. Sehr wenig alkoholische Kalilösung löst es sofort, viel Wasser fällt es groſsentheils wieder aus. Mit heiſser Salzsäure entwickelt der Körper keinen Stickstoff; starke Schwefelsäure löst ihn mit brauner Farbe. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure ergab die Substanz p-Amidophenetol, $C_6H_4(NH_2)(OC_2H_5)$, und Amido-p-kresol, von welchen sich das erstere dem Gemische der Chlorhydrate durch Versetzen mit Alkali unter Luftabschluſs und Schütteln mit Aether entziehen lieſs. — Die Einführung des Diazorestes in andere p-substituirte Phenole (1) verursachte groſse Schwierigkeiten, so beim *p-Monochlorphenol*, *p-Azophenol* $C_6H_4(OH)N{=}NC_6H_4OH$ und *p-Mononitrophenol* (2). p-Azophenol lieferte mit Diazocumol aus Cumidin aus Pseudocumol ein Azoderivat, das nicht genügend gereinigt werden konnte. p-Nitrophenol blieb gegen dasselbe Diazoderivat indifferent. Aus der alkalischen Flüssigkeit schied sich *Diazoamidocumol*, $C_6H_2(CH_3)_3N{=}N{-}NHC_6H_2(CH_3)_3$, in hellgelben Blättchen aus, welche bei 114° unter Zersetzung schmolzen und beim Kochen mit verdünnter Salzsäure Cumidin und Cumenol lieferten. — Das *Cumenol*, $C_6H_2(CH_3)_3(OH)[OH : CH_3 : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 4 : 5]$, welches sich aus dem Cumidin aus Pseudocumol glatt durch Kochen des Chlorhydrats mit der äquivalenten Menge salpetriger Säure in verdünnter Lösung erhalten läſst und welches dabei in schönen weiſsen Nadeln vom Schmelzpunkt 67 bis 70° und vom Siedepunkt 228 bis 230°

(1) Vgl. dagegen Nölting und Kohn, diesen JB. S. 815. — (2) Vgl. Grieſs, diesen JB. S. 804.

(uncorr.) in die Vorlage übergeht, reagirt mit Eisenchlorid nicht und giebt mit nitrosehaltiger Schwefelsäure keine blaue Reaction (1). Dieses Cumenol liefert sehr leicht Azofarbstoffe, die aber ebenso wie die vom $\beta$-Naphtol abgeleiteten, soweit sie keine Sulfogruppen enthalten, in Alkalilauge unlöslich sind. *Cumylazocumenol*, $C_6H_2(CH_3)_3N{=}NC_6H(CH_3)_3(OH)$ (mit obigem festem Cumidin (2) dargestellt), bildet orangefarbige, in Alkali ganz unlösliche, bei 147 bis 148° schmelzende Nadeln, die gut aus Alkohol krystallisiren. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit orange Farbe. Beim Kochen mit Salzsäure entbindet es keinen Stickstoff. *Phenylazocumenol*, $C_6H_5N{=}NC_6H(CH_3)_3(OH)$, krystallisirt aus Alkohol in prachtvollen braunen, lebhaft glänzenden, bei 93 bis 94° schmelzenden Säulchen, die bei vorsichtigem Erhitzen kleiner Mengen fast unzersetzt destilliren. Bei der Reduction des Körpers mit Zinn und Salzsäure mufs man etwas Alkohol zusetzen. Es entsteht ein *salzs. Oxycumidin*, welches in Wasser viel schwerer als das gleichzeitig auftretende Anilinchlorhydrat löslich ist. Zur Reindarstellung jener Base löst man die ersten Krystallisationen der Chlorhydrate in Wasser, fällt mit Natriumcarbonatlösung und krystallisirt aus Benzol oder besser Aether um. Die Base sublimirt leicht in weifsen, bei 166 bis 167° schmelzenden Nadeln, die verdünnte Alkalilauge löst. Nitrosehaltige starke Schwefelsäure giebt damit eine charakteristische, rothviolette Farbenreaction. Das Chlorhydrat erzeugt mit Eisenchlorid eine leicht vergängliche Rothfärbung. Das *Sulfat* giebt beim Erhitzen mit Chromsäurelösung kein Chinon. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und essigs. Natrium entsteht *Diacetyloxycumidin*, $C_6H(CH_3)_3(OC_2H_3O)NH(C_2H_3O)$, Behufs dessen Reindarstellung man das Reactionsproduct nach dem Waschen mit Wasser und Ausziehen in der Hitze mit wenig Petroleumäther aus Benzol umkrystallisirt. Die resultirenden schneeweifsen Nadeln schmelzen bei 184 bis 186° und lassen sich leicht sublimiren. Alkalien lösen dieselben nicht. *Sulf-*

(1) Vgl. Liebermann und v. Kostanecki, diesen JB. S. 804. — (2) JB. f. 1882, 542.

*anilkaliumazocumenol*, $C_6H_4(SO_3K)N=NC_6H(CH_3)_3(OH) . 2 H_2O$, erhält man aus 40 g sulfanils. Kalium, 100 g 20 procentiger Salzsäure und 2 Litern Wasser, sowie 16 g salpetrigs. Kalium und 500 ccm Wasser einerseits und 25 g Cumenol, 22 g Kaliumhydrat und 2,5 Litern Wasser andererseits. Man fällt die Verbindung mit Chlorkalium aus und krystallisirt die hellgelben Nadeln aus Alkohol, in welchem sie in der Wärme leicht löslich sind, um. Die so erhaltenen hübschen, hellorange gefärbten Nadeln werden beim Trocknen unter Verlust von 2 Mol. Wasser braunroth. Bei der Spaltung mit Zinn und Salzsäure liefert das Product Sulfanilsäure und Amidocumenol.

Nach C. Liebermann und St. v. Kostanecki (1) liefert *o-Kresol* wie Phenol mit nitrosehaltiger concentrirter Schwefelsäure eine blaue Lösung, aus welcher Wasser einen rothen, in Alkalilauge mit blauer Farbe löslichen Farbstoff fällt. *p-Kresol* und *Cumenol* (2) aus dem Cumidin aus Pseudocumol geben mit nitrosehaltiger starker Schwefelsäure eine tiefbraune, auf Wasserzusatz Gas entwickelnde, aber keinen Farbstoff abscheidende Lösung.

P. Griefs (3) bemerkt mit Rücksicht auf die diesbezüglichen Angaben in Arbeiten von Liebermann (4), Liebermann und St. v. Kostanecki (5), sowie von Nölting und Witt (6), dafs auch Er (7) und zwar schon vor längerer Zeit die Unrichtigkeit der Annahme bewiesen habe, dafs die Azogruppe bei ihrem Eintritte in die Phenole immer in p-Stellung zum Phenylhydroxyl trete. Die damals als Beweismittel aufgeführte *Azo-p-sulfoxylbenzol-p-oxybenzoësäure* krystallisirt nach neuerer Mittheilung Desselben mit 2 Mol. Wasser. Das *p-Mononitrophenol* zeigt gegen einige Diazoverbindungen ein eigenthümliches Verhalten, indem es damit Verbindungen liefert, die nicht den Charakter von Azoverbindungen haben, sondern als Diazoverbindungen zu betrachten sind und die bezüglich ihrer

(1) Ber. 1884, 885 (1). — (2) Vgl. Dieselben, diesen JB. S. 802. — (3) Ber. 1884, 388. — (4) In der JB. f. 1883, 798 citirten Abhandlung. — (5) Dieser JB. S. 798. — (6) Dieser JB. S. 838. — (7) JB. f. 1882, 598.

näheren Constitution den Diazoamidoverbindungen nahe stehen. Auf Zusatz von Essigsäure zu der Mischung einer kalten, möglichst concentrirten, schwach alkalischen p-Nitrophenollösung mit einer concentrirten wässerigen Lösung von *salpeters. o-Diazobenzoësäure* fällt eine Verbindung von der Formel $C_6H_4(COOH)N_2OC_6H_4(NO_2)$ in krystallinischer Form aus. Sie löst sich unverändert ziemlich leicht in kaltem Alkohol und krystallisirt daraus beim Verdunsten in kleinen, fast rein weifsen Blättchen, die beim Erhitzen explodiren. Aether löst den Körper nicht, kochendes Wasser zersetzt ihn sofort unter Stickstoffentwicklung in Salicylsäure und p-Nitrophenol. — Eine analoge Verbindung entsteht beim Zusammenbringen von *salpeters. Diazobenzol* in der angegebenen Weise mit *o-Mononitrophenol.* Dieser Körper ist jedoch viel weniger beständig. *p-Diazobenzolsulfosäure* und mehrere andere *Diazosulfosäuren* vereinigen sich in keiner Weise direct mit p-Nitrophenol. Verschiedene Diazoverbindungen zeigen häufig gegen ein und dasselbe Phenol resp. Amid ein ganz verschiedenes Verhalten. So vermag sich die *p-Diazophenolsulfosäure* nicht mit gewöhnlichem *Phenol* zu verbinden, obwohl dieses mit fast allen anderen Diazoverbindungen sehr leicht Oxyazokörper liefert.

E. Nölting und O. Kohn (1) berichteten über *Azo-* und *Disazoverbindungen* der *Kresole*. *p-Kresol* verbindet sich mit Diazoverbindungen ebenso leicht wie die nicht in der p-Stellung substituirten Phenole, indem der Diazorest zum Hydroxyl in o-Stellung tritt. *Disazoverbindungen* konnten nicht erhalten werden, ebensowenig liefs sich eine *Nitrosoverbindung* gewinnen. *o-* und *m-Kresol* geben hingegen mit Diazoverbindungen Oxyazokörper, deren Azogruppe zum Hydroxyl in p-Position steht. Beide letzteren Kresole liefern mit Leichtigkeit *Disazoverbindungen*, in welchen die beiden Azogruppen zum Hydroxyl in p- und o-, zu einander also in m-Stellung stehen. Auch die *Nitrosoverbindungen* (2) sind leicht zu erhalten, in denselben steht

(1) Ber. 1884, 351. — (2) Vgl. über *Nitroso-m-kresol* bei Bertoni, JB. f. 1882, 686; über *Nitroso-o-kresol* bei Nölting und Kohn, diesen JB.: Phenole.

die Nitrosogruppe zum Hydroxyl in p-Position. — *Phenylazo-p-kresol*, $C_6H_5N_2C_6H_3(OH)_{[1]}(CH_3)_{[4]}$, stellten Dieselben unter Anwendung einiger Modificirungen nach Mazzara's (1) Verfahren dar, indem Sie zunächst Diazobenzolchlorid aus 20 g Anilin, 52 g Salzäure von 30 Proc., 400 bis 450 ccm Wasser und 15 g Natriumnitrit darstellten und die so entstehende Flüssigkeit unter Zusatz von Eis in eine stark alkalische Auflösung von 22 g p-Kresol in überschüssiger Natronlauge (verdünnt auf etwa 500 ccm) eingossen. Der orangegelbe Niederschlag ist freies Phenylazo-p-kresol, von welchem das Filtrat auf Säurezusatz noch eine weitere Menge abscheidet. Nach dem Reinigen besitzt das Product die von Mazzara angegebenen Eigenschaften. Die Ausbeute war fast die theoretische, indem Nebenproducte sich nicht bildeten (2). Sowohl das direct ausgefallene, wie das mit Säuren gefällte Product löste sich schwer in concentrirten, leicht in verdünnten warmen Alkalilaugen. Durch Anwendung zweier Moleküle Diazobenzolchlorid auf ein Molekül p-Kresol oder durch Einwirkung jenes Chlorides auf in Alkali gelöstes Phenylazo-p-kresol liefs sich eine Disazoverbindung nicht gewinnen, indem im letzteren Falle auch bei 0° Stickstoffentwicklung und Verharzung erfolgte. Durch Erwärmen des Phenylazo-p-kresols mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid, Eingiefsen in Wasser und Krystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man *Phenylazo-p-acetylkresol*, $C_6H_5N{=}NC_6H_3(OC_2H_3O)_{[1]}(CH_3)_{[4]}$, in feinen, gelben, bei 67 bis 68° schmelzenden Nadeln. Es löst sich leicht in kaltem Alkohol, Aether, Chloroform und Aceton. Durch kohlens. Salze wird es langsam, durch Alkalien schneller, am besten durch alkoholische Salzsäure verseift. Das *Phenylazo-p-benzoylkresol*, $C_6H_5N_2C_6H_3(OCOC_6H_5)_{[1]}(CH_3)_{[4]}$, bildet gelbe, bei 113° schmelzende, leicht in kochendem, schwer in kaltem Alkohol, leicht in Aether,

(1) JB. f. 1879, 465 (p-Oxyazotoluol); vgl. auch Liebermann und v. Kostanecki (Diazokörper gegen Phenole), diesen JB. S. 799 ff. — (2) Vgl. dagegen die Angaben von Liebermann und v. Kostanecki, Diazokörper gegen Phenole, diesen JB. S. 798.

Chloroform und Kohlenwasserstoffen lösliche Nadeln, welche kohlens. Alkalien nicht, freie nur schwer angreifen. Um *Azobenzol-azo-p-kresol*, $C_6H_5N_2C_6H_4N_2C_6H_3(CH_3, OH)$, darzustellen, löst man Amidoazobenzol in möglichst wenig heifsem Alkohol, setzt 2 Mol. Salzsäure hinzu, giefst in Wasser, kühlt mit Eis, fügt salpetrigs. Natrium hinzu und trägt die Flüssigkeit nach einigem Stehen in eine gekühlte alkalische p-Kresollösung ein. Nach einigen Stunden wird die Reaction durch Erwärmen zu Ende geführt. Der Körper krystallisirt aus Eisessig in kleinen braunen, bei 160° schmelzenden, sehr schwer in Alkohol, leichter in Chloroform und Kohlenwasserstoffen, ziemlich leicht in heifsem Eisessig löslichen Nadeln. Alkalien lösen ihn in der Kälte nicht, in der Hitze wenig. Schwefelsäure liefert, ohne Zersetzung hervorzurufen, eine rothviolette Lösung. *p-Tolylazo-p-kresol*, $C_6H_4(CH_3)_{[4]}N_{[1]}{=}NC_6H_3(OH)_{[1]}(CH_3)_{[4]}$, läfst sich der entsprechenden Phenylverbindung analog darstellen, am besten verfährt man jedoch folgendermafsen. Man löst *Amidoazo-p-toluol (p-Tolylazo-p-toluidin)* in concentrirter Schwefelsäure, setzt unter Kühlen Nitrosylsulfat zu, läfst mehrere Stunden stehen, giefst vorsichtig in Eiswasser und erhitzt langsam zum Sieden. Das sich ausscheidende Harz wird gepulvert und wiederholt mit verdünnter Natronlauge ausgekocht. Aus der rothen Lösung fällt Salzsäure das gewünschte Product. Aus Toluol krystallisirt die Substanz in röthlichen oder gelben, bei 112 bis 113° schmelzenden Krystallen resp. Täfelchen, die sich schwer in kaltem, leicht in heifsem Alkohol, ebenso in Aether, Chloroform und Kohlenwasserstoffen lösen. Die Ausbeute ist schlecht. Das *Acetylderivat* krystallisirt aus Eisessig in gelben, bei 91° schmelzenden, die *Benzoylverbindung* aus Alkohol in kleinen gelben, bei 95° schmelzenden Nadeln. — *p-Sulfophenylazo-p-kresol*, $C_6H_4(SO_3H)N{=}NC_6H_3(OH)_{[1]}(CH_3)_{[4]}$, entsteht durch Einwirkung von *Diazobenzolsulfosäure* auf alkalische p-Kresollösung. Man löst in 200 bis 300 ccm Wasser 8 g Natriumhydrat, 32 g Sulfanilsäure und 12,1 g salpetrigs. Natrium, kühlt mit Eis, setzt 43 bis 45 g Salzsäure von 30 Proc. hinzu und giefst nach $^1/_4$ Stunde das Ganze in eine stark alkalische Lösung von 20 g p-Kresol. Das

Gesammtvolumen soll etwa 1/2 Liter betragen. Aus der klaren Lösung fällt Salzsäure das saure Natriumsalz, aus welchem nach dem Umkrystallisiren durch Zusatz von Salzsäure zur möglichst concentrirten wässerigen Lösung die freie Säure gewonnen wird. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure bildet die freie Verbindung gelbbraune Blättchen mit violettem Flächenschimmer, die sich leicht in Wasser, sehr schwer in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Alkohol lösen. Die Salze dieser Sulfosäure krystallisiren gut. Das *saure Kaliumsalz*, $C_6H_4(SO_3K)N=NC_6H_3(OH)_{[1]}(CH_3)_{[4]} . 3H_2O$, entsteht durch Erwärmen der wässerigen Lösung der Säure mit Chlorkalium. Es bildet gelbe, schon in kaltem Wasser ziemlich leicht lösliche Blättchen. Das *saure Natriumsalz* (wasserfrei) wird in analoger Weise erhalten. Es stellt schöne gelbe, in kaltem Wasser lösliche Blättchen vor. Das in gelbbraunen Blättchen krystallisirende *saure Magnesiumsalz* ($+ 5H_2O$) löst sich leicht in kochendem, fast nicht in kaltem Wasser. Das *saure Baryumsalz* (wasserfrei) entsteht ebenfalls in entsprechender Weise. Es krystallisirt aus sehr verdünnter Salzsäure in schönen gelbbraunen, fast nicht in kaltem, schwer in kochendem Wasser löslichen Tafeln. Die freie Säure färbt Wolle und Seide schön gelb, aber etwas mehr nach orange hin als das entsprechende Phenolderivat. — Behufs Sulfurirung des Phenylazo-p-kresols löst man dasselbe in 4 bis 5 Thln. 100 procentiger Schwefelsäure, fügt die einem Mol. Anhydrid correspondirende Menge rauchende Schwefelsäure von 60 bis 65 Proc. hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade, bis sich eine Probe in Wasser ganz löst. Die auf Zusatz von wenig Wasser ausfallende Sulfosäure erwies sich als identisch mit der soeben besprochenen. — Die aus p-Kresol mit gewöhnlicher Schwefelsäure entstehende *p-Kresolmonosulfosäure* von der Constitution $C_6H_3(OH_{[1]}, CH_{3[4]}, SO_3H_{[2]})$, liefert durch Combination mit Diazoverbindungen in Wasser lösliche Farbstoffe, so mit *Diazobenzolchlorid* die *Phenylazo-p-kresolmonosulfosäure*, $C_6H_5N=NC_6H_2(OH_{[1]}, CH_{3[4]}, SO_3H_{[2]})$. Zur Reindarstellung dieser Säure fällt man sie aus der concentrirten Lösung ihres Natriumsalzes durch viel überschüssige Salzsäure und krystallisirt um. Aus concen-

trirter Lösung erscheint sie in kleinen rothbraunen Täfelchen, aus verdünnter in Nadeln. Selbst kaltes Wasser löst sie leicht, Alkohol dagegen schwer. Das *saure Natriumsalz*, $C_6H_5N_2C_6H_2$ (OH, $CH_3$, $SO_3Na$), stellt rothbraune, leicht in heifsem, ziemlich leicht in kaltem Wasser lösliche Blättchen vor, die wasserfrei sind. In angesäuerter Lösung färbt es Wolle und Seide ähnlich wie die vorige isomere Sulfosäure. — Die *p-Kresoldisulfosäure*, $C_6H_2(OH)_{[1]}(CH_3)_{[4]}(SO_3H)_{2[2,6]}$, verbindet sich weder mit Diazobenzolchlorid noch mit Diazobenzolsulfosäure. — *m-Sulfo-p-tolylazo-p-kresol*, $C_6H_3(CH_3)_{[4]}(SO_3H)_{[2]}N{=}NC_6H_3(OH)_{[1]}(CH_3)_{[4]}$, läfst sich aus der Diazoverbindung der p-Toluidinsulfosäure $C_6H_3(NH_2)_{[1]}(CH_3)_{[4]}(SO_3H)_{[2]}$ und p-Kresol gewinnen. Es bildet rothbraune, stark violett schillernde, leicht in Wasser, schwer in Alkohol lösliche Kryställchen. Das *saure Natriumsalz* (wasserfrei) bildet gelbe, glänzende, in kaltem Wasser leicht lösliche Blättchen. Das *saure Baryumsalz* ($+ 4 H_2O$) erscheint aus verdünnter Salzsäure in kleinen rothbraunen Nädelchen, die in kaltem Wasser fast nicht, in siedendem schwer löslich sind. — Da bei der Reduction der oben beschriebenen Azo-p-kresolverbindungen immer nur ein und dasselbe Amidokresol entsteht, so folgt, dafs unter den eingehaltenen Bedingungen bei der Combinirung des p-Kresols mit den angewandten Diazoverbindungen immer nur je *eine* einfache Azoverbindung auftritt. Zur Ausführung der Reduction erwärmt man auf dem Wasserbade mit Zinn und Salzsäure, dampft ziemlich stark ein, filtrirt etwa ausgeschiedene Sulfanilsäure (aus Sulfoverbindungen entstanden) ab, fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff aus, verdampft das Filtrat in einem Schwefelwasserstoffstrome und fällt mit kohlens. Natrium. Das so erhaltene rohe Amido-p-kresol wird behufs der Reinigung schnell abfiltrirt, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, in absolutem Aether gelöst und in Form seines Chlorhydrats durch gasförmige Salzsäure wieder gefällt. Das *salzs. Amido-p-kresol* bildet ein weifses, krystallinisches, an der Luft ziemlich beständiges Pulver, das sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht in absolutem Aether und Benzol löst. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade beginnt es zu subli-

miren. Eisenchlorid färbt seine wässerige Lösung roth. Um das reine freie *Amido-p-kresol*, $C_6H_3(OH_{[1]}, CH_{3[4]}, NH_{2[2]})$, zu gewinnen, zersetzt man das Chlorhydrat mit Natriumdicarbonat und krystallisirt die Base aus Aether oder Benzol um. Die resultirenden glänzenden weifsen Blättchen schmelzen bei 135° und lassen sich unverändert aufbewahren. Sie lösen sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, viel schwerer in Kohlenwasserstoffen und Wasser. Der Körper sublimirt leicht in prächtig weifsen Blättchen oder Nadeln von gleichem Schmelzpunkte. Er erwies sich als identisch mit dem aus Nitro-p-kresol vom Schmelzpunkt 34° entstehenden Amido-p-kresol. Das aus diesem Amidokresol durch mehrstündiges Erhitzen des Chlorhydrats am Rückflufskühler mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem essigs. Natrium, nachheriges Abdestilliren und mehrfache Rectification erhaltene *Aethenylamido-p-kresol*, $C_6H_3{\equiv}[-CH_{3[4]}, -N_{[2]}{=}C(CH_3){-}O_{[1]}-]$, siedet bei 218 bis 219° (uncorrigirt, 748 mm Druck). Es löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die *Salze* sind unbeständig und zerfallen leicht wieder; beim Erwärmen ergeben sie *Acetylamido-p-kresol*. Das aus der Aetherlösung der Base durch Salzsäuregas ausgefällte *Chlorhydrat* ist ein weifses, in Wasser sehr leicht lösliches Krystallpulver. Das *Chloroplatinat*, $(C_8H_9NO.HCl)_2.PtCl_4$, fällt aus concentrirter salzs. Lösung der Base auf Platinchloridzusatz als gelbes, leicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, nicht in Aether lösliches Pulver aus. Beim Erwärmen einer Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade scheidet sich bald *Acetylamido-p-kresol*, $C_6H_3(OH_{[1]}, NHCOCH_{3[2]}, CH_{3[4]})$, in schönen langen weifsen Nadeln ab, die nach einmaligem Krystallisiren aus Wasser rein sind und dann bei 159 bis 160° schmelzen. Wasser, Alkohol, Benzol und Aether lösen es in der Kälte sehr wenig, in der Wärme etwas mehr. Aus dem Mitgetheilten erhellt, dafs die Azoverbindungen des p-Kresols die Azogruppe in o-Stellung zum Hydroxyl enthalten. — Das durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf eine alkalische o-Kresollösung entstehende *Phenylazo-o-kresol*, $C_6H_5N{=}NC_6H_3(OH)_{[1]}(CH_3)_{[2]}$, fällt nicht direct, sondern erst auf Säurezusatz aus.

Durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin oder verdünntem Alkohol wird es in schönen gelben, glänzenden, bei 129 bis 130° schmelzenden Blättchen erhalten, die in kaltem Wasser nicht, in siedendem schwer, in Alkohol, Aether, Chloroform und Kohlenwasserstoffen leicht, in Ligroin schwerer löslich sind. Verdünnte Alkalien und Ammoniak lösen den Körper in der Kälte leicht mit gelbrother Farbe. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt Bleiessig ein gelbes, in Wasser unlösliches Bleisalz. Bei der Darstellung des soeben besprochenen Körpers fällt aus der alkalischen Flüssigkeit direct ein ziemlich geringer Niederschlag aus, der ein Gemenge von etwas Natriumsalz der obigen Verbindung mit *Phenyldisazo-o-kresol*, $(C_6H_5N=N)_2 C_6H_2(OH, CH_3)$, bildet. Zur Reindarstellung des letzteren behandelt man den Niederschlag zuerst mit verdünnter Säure, sodann mit kaltem Alkohol und krystallisirt den Rückstand aus siedendem Alkohol um. Die erhaltenen rothbraunen Blättchen schmelzen bei 114 bis 115°, lösen sich sehr schwer in kaltem, leichter in kochendem Alkohol und in allen Lösungsmitteln schwerer als der Azokörper. Alkalien lösen den Körper erst in der Wärme mit gelbrother Farbe, kohlens. Salze und Ammoniak nicht. Kalte Schwefelsäure nimmt mit rother Farbe auf. Leichter stellt man diesen Körper durch Einwirkung von 2 Mol. Diazobenzolchlorid auf eine alkalische o-Kresollösung dar. Das durch mehrstündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem essigs. Natrium aus dieser Verbindung entstehende *Acetylderivat* krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schön gelben, bei 120 bis 121° schmelzenden Nadeln, die sich leicht in kaltem Alkohol, Aether und Benzol lösen. Alkalien und Salzsäure verseifen das Product in der Wärme, kalte Salzsäure wirkt nicht ein. Das durch Erhitzen des Azokörpers mit Acetanhydrid oder Chloracetyl entstehende *Phenylazo-o-acetylkresol*, $C_6H_5N_2C_6H_3(OCOCH_3)_{[1]}(CH_3)_{[2]}$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen gelben, bei 81 bis 82° schmelzenden Täfelchen, die sich ziemlich leicht in kaltem Alkohol, Aether, Chloroform und aromatischen Kohlenwasserstoffen lösen, von kohlens. Salzen schwer, von verdünnten Alkalien oder alko-

holischer Salzsäure leichter verseift werden. *Phenylazo-o-benzoyl-kresol*, $C_6H_5N_2C_6H_3(OC_6H_5CO, CH_3)$, bildet kleine gelbe, bei 110 bis 111° schmelzende, schwer in kaltem, leicht in kochendem Alkohol, sowie in Aether, Chloroform und Aceton lösliche Nädelchen. Kohlens. Alkalien greifen es nicht, freie Alkalien nur schwer an. *p-Sulfophenylazo-o-kresol*, $C_6H_4(SO_3H)N_2C_6H_3(OH)_{[1]}(CH_3)_{[2]}$, stellt man analog der entsprechenden p-Kresolverbindung dar. Es krystallisirt aus salzsäurehaltigem Wasser in kleinen rothbraunen, schwer in kaltem, leicht in heifsem Wasser, fast nicht in Alkohol löslichen Nadeln. Das *saure Natriumsalz*, $C_6H_4(SO_3Na)N_2C_7H_6(OH) . 2 H_2O$, stellt schöne gelbe, schon in kaltem Wasser ziemlich leicht lösliche, bei 120° wasserfrei werdende Blättchen vor. Das *saure Baryumsalz* $(+ 3 H_2O)$ bildet gelbe, fast nicht in kaltem, schwer in heifsem Wasser lösliche Täfelchen. Bei der Reduction der besprochenen Azo-o-kresolverbindungen wurde das *Amido-o-kresol* $C_6H_3(OH_{[1]}, NH_{2[4]}, CH_{3[2]})$ gebildet, welches in gleicher Weise wie das in entsprechender Weise erhaltene Amido-p-kresol $C_6H_3(OH_{[1]}, CH_{3[4]}, NH_{2[2]})$ gereinigt wurde. Dies Amido-o-kresol krystallisirt aus Benzol in kleinen weifsen, bei 172 bis 173° schmelzenden Blättchen. Durch Sublimation wird es auch in Nadeln erhalten und steigt dabei sein Schmelzpunkt auf 174 bis 175°. Alkohol und Aether lösen es leicht, Wasser und Kohlenwasserstoffe schwerer. Chromsäure erzeugt Toluchinon vom Schmelzpunkt 67 bis 68°, wodurch die Constitution bewiesen ist. Dasselbe Amido-o-kresol entsteht durch Reduction von Nitroso-o-kresol (1). Das *Chlorhydrat* wird aus ätherischer Lösung der Base durch gasförmige Salzsäure als weifses, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Krystallpulver gefällt. Mit Eisenchlorid giebt es keine Färbung, beim Erwärmen aber Chinon. — *Phenylazo-m-kresol*, $C_6H_5N_2C_6H_3(OH)_{[1]}(CH_3)_{[3]}$, entsteht neben Phenyldisazo-m-kresol bei Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf eine alkalische m-Kresollösung. Dieser Körper fällt dabei aus, jener bleibt in Lösung und kann aus der stark gefärbten Flüssigkeit der

(1) Nölting und Kohn, dieser JB.: Phenole.

entsprechenden o-Kresolverbindung analog ausgefällt und später in gleicher Weise gereinigt werden. Das Phenylazo-m-kresol erscheint aus Ligroin in schönen gelben, bei 109° schmelzenden Nadeln, welche Alkohol schon in der Kälte, ferner Aether, Chloroform und Kohlenwasserstoffe leicht lösen. Kohlens. Salze zersetzt die Verbindung nicht. *Sulfo-o-tolylazo-m-kresol*, $C_6H_3(SO_3H)_{[4]}(CH_{3[})_{2]}N_{[1]}=NC_6H_3(OH)_{[1]}(CH_3)_{[3]}$ (1), läfst sich in bekannter Weise aus o-Toluidinmonosulfosäure, $C_6H_3(CH_{3[1]}, NH_{2[2]}, SO_3H_{[5]})$ (2), darstellen. Es bildet kleine rothbraune Krystalle mit violettem Flächenschimmer, die sich schon in kaltem Wasser leicht, in Alkohol schwerer, in der Hitze jedoch ziemlich leicht lösen. Das *saure Natriumsalz*, $C_6H_3(SO_3Na)_{[4]}(CH_3)_{[2]}N_{[1]}=NC_6H_3(OH)_{[1]}(CH_3)_{[3]}$, bildet kleine gelbe, in Wasser leicht lösliche wasserfreie Nadeln, das *saure Baryumsalz* (wasserfrei) gelbe, in kaltem Wasser fast nicht, in siedendem leichter lösliche Blättchen. Die Azoverbindungen des o- und m-Kresols färben Seide und Wolle orangegelb. Das aus den Azo-m-kresolverbindungen in üblicher Weise erhaltene *Amido-m-kresol* krystallisirt aus Benzol in weifsen, bei 151° schmelzenden Warzen. Da es bei der Oxydation mit Chromsäure Toluchinon vom Schmelzpunkt 67 bis 68° liefert, so kommt ihm die Constitution $C_6H_3(OH_{[1]}, CH_{3[3]}, NH_{2[4]})$ zu. Daraus folgt, dafs in den Azoverbindungen des m-Kresols ebenso wie in denen des o-Kresols das Hydroxyl zur Azogruppe in p-Stellung steht. *Phenyldisazo-m-kresol*, $(C_6H_5N=N)_2C_6H_2(OH)_{[1]}(CH_3)_{[3]}$, wird aus dem bei Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf m-Kresol entstehenden Niederschlage in gleicher Weise wie das entsprechende o-Kresolderivat dargestellt. Man erhält es ferner direct bei Zusatz von 2 Mol. Diazobenzol zu einer alkalischen m-Kresollösung. Die aus alkoholischer Lösung erhaltenen rothbraunen Blättchen oder Wärzchen schmelzen bei 149°. Kalter Alkohol löst schwer, kochender leichter, ebenso Aether, Chloroform und Benzol.

(1) Nicht $C_6H_3(SO_3H)_{[5]}(CH_3)_{[2]}N_{[1]}=NC_6H_3(OH)_{[1]}(CH_3)_{[3]}$, wie im Original steht. — (2) JB. f. 1880, 916.

Auch warme verdünnte Kalilauge nimmt den Körper auf. Das *Acetylderivat* wird aus verdünntem Alkohol in kleinen gelbbraunen, bei 156 bis 157° schmelzenden Nadeln erhalten. — Um die Constitution der Disazoverbindungen des Phenols (und der Kresole) zu ergründen, stellten Nölting und Kohn aus der ersteren Aether den Diamidophenoläther dar, da dieser beständiger ist als das Diamidophenol selbst. Derselbe verhält sich nun wie ein m-Diamin, woraus folgt, dafs der Disazoverbindung des Phenols die Constitution $C_6H_3(OH_{[1]}, N_2C_6H_{5[2]}, N_2C_6H_{5[4]})$ zukommt. Zur Darstellung des *Phenyldisazomethylphenols*, $(C_6H_5N{=}N)_2C_6H_3(OCH_3)$, löst man 3 g *Phenyldisazophenol* in etwa 20 ccm absolutem Alkohol, fügt 0,4 g Kalium hinzu und nach Beendigung der Gasentwicklung 2 bis 2,5 g Jodmethyl, erhitzt mehrere Stunden auf dem Wasserbade, verdampft den Alkohol, wäscht den Rückstand mit Wasser und krystallisirt ihn aus Ligroin unter Thierkohlezusatz um. Die resultirenden kleinen gelben Warzen vom Schmelzpunkt 110° lösen sich schwer in kaltem, leicht in siedendem Alkohol, Aceton, Chloroform, Aether und Benzol. Erwärmen mit Alkalien führt den Körper wieder in Phenyldisazophenol über. Das aus Phenyldisazophenol durch mehrstündiges Erhitzen mit Acetanhydrid und essigs. Natrium entstehende *Phenyldisazoacetylphenol*, $(C_6H_5N{=}N)_2C_6H_3$ $(OC_2H_3O)$, krystallisirt aus Alkohol in kleinen gelben, bei 116° schmelzenden Nadeln, welche Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol lösen. Alkalien und alkoholische Salzsäure verseifen es leicht, kohlens. Salze schwer. Die *Benzoylverbindung* krystallisirt aus Alkohol in kleinen, gelben, bei 138 bis 139° schmelzenden Nadeln, welche kalter Alkohol schwer löst. Alkalien verseifen sie nur schwer. Behufs der Reduction wurden diese Aether in kaltem Eisessig gelöst und unter Vermeidung von Erwärmung mit Zinkstaub reducirt. Nach dem Verdünnen mit Wasser und dem Abfiltriren des Zinks konnte direct auf den entstandenen Diamidophenoläther geprüft werden. — Auch die *Acetylderivate* der Disazoverbindungen aus o- und m-Kresol gaben bei der Reduction *Acetyldiamidokresole*, in welchen die beiden Amidogruppen in m-Stellung zu einander waren, woraus

folgt, dafs in den ursprünglichen Disazoverbindungen die Diazogruppen ebenfalls in m-Position zu einander standen.

E. Nölting und O. Kohn (1) halten dafür, dafs auf *Phenole*, in welchen die p-Stelle und die zwei o-Stellen besetzt sind, *Diazoverbindungen* nicht oder nur schwierig einwirken. Ist nur die p-Stellung oder diese und eine o-Stellnng besetzt, so entstehen Azoverbindungen mit derselben Leichtigkeit wie beim Phenol selbst. So liefern *p-Bromphenol*, *Phenol-p-sulfosäure*, *m-Xylenol*, $C_6H_3(OH_{[1]}, CH_{3[3]}, CH_{3[4]})$, glatt Azokörper, während seither aus *Tribromphenol* und aus *Mesitol*, $C_6H_2(OH)_{[1]}(CH_3)_{3[2,4,6]}$, solche nicht erhalten werden konnten. Aus *Mesidin* liefs sich keine *Amidoazoverbindung* darstellen.

G. Schultz (2) gelang die Vereinigung der *α-Monosulfosäure* des *β-Naphtols* mit *Diazoxylol* nur bei Anwendung sehr concentrirter Lösungen. Die entstehende *Xylolazo-β-naphtolmonosulfosäure* bildet rothe, in concentrirter Schwefelsäure mit kirschrother Farbe lösliche Nadeln. Das aus Benzidin entstehende *Tetraazodiphenyl* zeigt gegen die *β-Naphtoldisulfosäure* (sog. β-Naphtoldi*sulfosäure R* der Technik), deren Natriumsalz sich nicht in Alkohol löst, ein höchst eigenthümliches Verhalten. 1 Mol. eines Tetraazodiphenylsalzes liefert mit einer alkalischen Lösung von 1 Mol. jener Disulfosäure einen rothen, durch Kochsalz vollständig ausfallenden *Farbstoff*, der beim Erwärmen keine blaue Substanz giebt. Wendet man 2 Mol. der Disulfosäure in kalter verdünnter alkalischer Lösung an, so entsteht ebenfalls ein rother Farbstoff und das Filtrat von der Ausfällung desselben durch Kochsalz enthält 1 Mol. der unveränderten Sulfosäure. Arbeitet man dagegen, statt in der Kälte, in der Wärme, so entsteht ein durch Kochsalz fällbarer blauer Farbstoff und das Filtrat ist frei von Sulfosäure. Die rein blaue Lösung des Farbstoffes in Wasser ergiebt beim Verdampfen zur Trockne einen bronzeglänzenden Rückstand. Alkalien färben die wässerige Lösung roth, Salzsäure fällt alsdann einen violetten Niederschlag aus, der beim Erhitzen wieder blau wird. Schultz hält den

(1) Ber. 1884, 358 (1). — (2) Ber. 1884, 461.

Körper für das Condensationsproduct eines Azofarbstoffes. Auch einige andere Di-p-amine der Diphenylreihe liefern mit der β-Naphtoldisulfosäure R Azoverbindungen, deren Lösungen violett oder blau gefärbt sind, so *Diamidofluoren, Diamidodiphenylenketon, Diamidodiphensäure* und *Diäthoxyldiamidodiphenyl*. Die *Diazoverbindungen* des *o-Amidodiphenyls, p-Amido-p-bromdiphenyls* und *p-Amido-p-nitrodiphenyls* geben mit jener β-Naphtoldisulfosäure rothe Farbstoffe. *p-Phenylendiamin* verhält sich den genannten anderen p-Diaminen sehr ähnlich. Bei Ersatz der β-Naphtoldisulfosäure R durch die isomere β-Naphtoldisulfosäure G oder eine der beiden β-Naphtolmonosulfosäuren entstehen rothe Farbstoffe.

Nach E. Nölting und E. Wild (1) stellt sich in den *Azoverbindungen*, die aus *Diazokörpern* und *β-Naphtylamin* entstehen, die Azogruppe zur Amidogruppe in o-(α-)Position, denn bei Reduction der Verbindungen entsteht ein Diamin, welches bei nachheriger Oxydation *β-Naphtochinon* liefert.

R. Meldola (2) stellte über die Constitution der aus *p- und m-Diazomononitrobenzol* und *β-Naphtylamin* entstehenden Azoverbindungen (3) speculative Betrachtungen an. Den im vorigen Jahre von Demselben (4) beschriebenen, den *Chrysoïdinen* isomeren Diamidoazoverbindungen von der allgemeinen Formel $(NH_2)R^{II}-N=N-R^{II}(NH_2)$ wird jetzt der Name „*Flavoïdine*“ zuertheilt.

E. Nölting und Binder (5) haben die Producte der Reaction von *p-Diazotoluolchlorid*, $C_6H_4(CH_3)_{[1]}N_{[4]}=NCl$ und *Anilin, Diazobenzolchlorid* und *p-Toluidin, p-Monobromdiazobenzolchlorid*, $C_6H_4Br_{[4]}N_2Cl$ und Anilin, Diazobenzolchlorid und *p-Monobromanilin, p-Mononitrodiazobenzolchlorid*, $C_6H_4(NO_2)_{[4]}N_{[1]}=NCl$ und Anilin, Diazobenzolchlorid und *Monomethylanilin*, p-Mononitrodiazobenzolchlorid und Monomethylanilin sowie Toluidin resp. *p-Mononitroanilin* untersucht. In Uebereinstimmung

(1) Ber. 1884, 362 (2). — (2) Chem. News [3] 50, 267. — (3) JB. f. 1883, 778; dieser JB. S. 822. — (4) JB. f. 1883, 780. — (5) Bull. soc. chim. [2] 42, 336 (Ausz.).

mit früheren Angaben von Griefs (1) wurden die bei den beiden ersten, wie die bei der dritten und vierten Umsetzung entstehenden Producte je unter einander identisch befunden. Das bei den beiden ersten Reactionen erhaltene *Diazobenzol-p-amidotoluol* oder *p-Diazotoluolamidobenzol* liefert beim Behandeln mit Brom in Benzollösung Diazotoluolbromid, $C_6H_4(CH_3)N_2Br$, und Tribromanilin, wonach ihm die Formel $C_6H_4(CH_3)N{=}N{-}NH(C_6H_5)$ zukommt. Beim Kochen mit einer verdünnten Säure zerfällt dasselbe in Toluidin und Phenol einer-, sowie Kresylol und Anilin andererseits. Mit Zinnchlorür reducirt giebt es Phenylhydrazin und p-Toluidin. Das Product der dritten und der vierten der obigen Umsetzungen, das *Diazobenzolamidobrombenzol* oder *Diazobrombenzolamidobenzol* liefert beim Kochen mit verdünnten Säuren Bromanilin und Phenol, das der fünften Nitranilin und Phenol. Die aus der sechsten Umsetzung derivirende Verbindung wird durch Reduction in Phenylhydrazin und Monomethylanilin übergeführt. Diazobenzolchlorid liefs sich mit p-*Mononitroanilin* nicht combiniren. Bei der siebenten Reaction entstand nicht ein Diazoamido-, sondern direct ein Amidoazoderivat, $C_6H_4(NO_2)N{=}N{-}C_6H_4N(CH_3)H$. Das fünfte Derivat liefert unter dem Einflusse von Anilin Amidoazobenzol neben wenig *Nitroamidoazobenzol*, $C_6H_4(NO_2)_{[4]}N_{[1]}{=}N_{[4]}C_6H_4(NH_2)_{[1]}$, vom Schmelzpunkt 203 bis 205°. Leichter entsteht dieser letztere Körper bei der Behandlung der neunten Verbindung mit Anilin. Bei der Reduction geht er in symmetrisches *Diamidoazobenzol*, $C_6H_4(NH_2)_{[4]}N_{[1]}{=}N_{[4]}C_6H_4(NH_2)_{[1]}$, die Muttersubstanz der Azyline über. Das achte Derivat liefert unter der Einwirkung von o-Toluidin mit Leichtigkeit Amidoazo-o-toluol und das *Nitroamidoazo-o-toluol*, $C_6H_4(NO_2)_{[4]}N_{[1]}{=}N_{[5]}C_6H_3(CH_3)_{[1]}(NH_2)_{[3]}$, vom Schmelzpunkt 198°, welches letztere bei beschränkter Reduction *Methylazylin*, $C_6H_4(NH_2)N{=}NC_6H_3(CH_3)NH_2$, mit der Methylgruppe in einem der Benzolkerne giebt. — Weiter liefsen Dieselben (2) *Diazobenzolchlorid* und *p-Diazotoluolchlorid* auf *Monoäthylanilin* einwirken, wodurch Körper von der Zusammen-

(1) JB. f. 1874, 772. — (2) Bull. soc. chim. [2] 42, 841 (Ausz.).

setzung $C_6H_5N{=}N{-}N(C_2H_5)C_6H_5$ und $C_6H_4(CH_3)_{[4]}N_{[1]}{=}N{-}N(C_2H_5)C_6H_5$ entstanden. Ersterer spaltet sich mit Säuren gekocht in Phenol und Monoäthylanilin, letzterer in p-Kresylol und dieselbe Base. Bei der Reduction geben dieselben Aethylanilin neben Phenyl- resp. p-Toluylhydrazin. — Gastiger (1) stellte ein Isomeres des obigen aus p-Diazotoluolchlorid und Monoäthylanilin erhaltenen Körpers dar, indem Er *Diazobenzolchlorid* auf *Monoäthyl-p-toluidin* reagiren liefs. Dasselbe, $C_6H_5N{=}N{-}N(C_2H_5)C_6H_4(CH_3)$, bildet bei 38 bis 39° schmelzende Krystalle. Mit verdünnten Säuren erhitzt giebt es Phenol und Aethyl-p-toluidin, bei der Reduction diese Base neben Phenylhydrazin. Derselbe bereitete ferner die nachstehenden Körper. *Diazotoluolmonoäthyl-p-toluidin*, $C_6H_4(CH_3)N{=}N{-}N(C_2H_5)C_6H_4(CH_3)$, schmilzt bei niedriger Temperatur. *m-Mononitrodiazobenzol-Monoäthyl-p-toluidin*, $C_6H_4(NO_2)N{=}N{-}N(C_2H_5)C_6H_4(CH_3)$, bildet gelbe, bei 55° schmelzende Nadeln, *p-Mononitrodiazobenzol-Monoäthyl-p-toluidin* gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 104 bis 105°. Verdünnte Säuren erzeugen aus diesen drei Producten Aethyl-p-toluidin neben p-Kresylol resp. m-Nitro- resp. p-Nitrophenol.

B. Fischer (2) erhielt durch Lösen von 2 Mol. Anilin in 3 Mol. Salzsäure und Wasser, Eintragen von 1 Mol. salpetrigs. Kalium unter guter Kühlung und Zusatz von 2 Mol. essigs. Natrium in concentrirter wässeriger Lösung *Diazoamidobenzol*, $C_{12}H_{11}N_3$, welches nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 98° schmolz. Dieses Verfahren hält Derselbe zur Darstellung dieses Körpers für das einfachste. Die Versuche, die analogen Derivate des *o-Toluidins* und *Xylidins* in gleicher Weise zu bereiten, gaben keine befriedigenden Resultate. Die *Sulfocyanide* der Amine scheinen jedoch bei gleicher Behandlung krystallisirende Verbindungen zu geben.

P. Griefs (3) theilt weitere (4) Untersuchungen über *Diazoverbindungen* mit. Der von Ihm früher (5) aus *p-(α-)Diamidobenzoësäure*, $C_6H_3(NH_{2[2]}, NH_{2[3]}, COOH_{[1]})$, mit salpetriger Säure erhaltenen Verbindung, für welche damals die Formel $C_{14}H_{12}N_5O_4$

(1) Bull. soc. chim. [2] 42, 342 (Ausz.). — (2) Ber. 1884, 641. — (3) Ber. 1884, 603. — (4) JB. f. 1883, 762 ff. — (5) JB. f. 1872, 729.

angegeben wurde, kommt nicht diese, sondern vielmehr die empirische Zusammensetzung $C_7H_5N_3O_2$ der β- und γ-Azimidobenzoësäure (1) zu, deren Constitution sie indessen nicht theilt. Die Formel der in Frage stehenden Verbindung ist nämlich $_{(}C_6H_3\equiv[-COO-N=N-, -NH_2]$. Um bei der Einwirkung des salpetrigs. Salzes auf die Lösung der p-Diamidobenzoësäure in möglichst wenig Salzsäure die gleichzeitige Bildung einer braunen amorphen Masse zu umgehen, ist es erforderlich, auf einmal soviel einer kalten concentrirten Nitritlösung zuzusetzen, dafs schwacher Geruch nach salpetriger Säure auftritt. Die so erhaltene *p-Amidodiazobenzoësäure*, $C_6H_3\equiv[-COO-N=N-, -NH_2]$, bildet messinggelbe lange Nadeln oder schmale vierseitige Blättchen von stark bitterem Geschmack. Heifses Wasser löst sie ziemlich leicht, heifser Alkohol wenig, Aether nicht. Die lufttrockene Substanz enthält 3 Mol. Krystallwasser, die nach und nach beim Stehen über Schwefelsäure, sehr rasch beim Erhitzen auf dem Wasserbade fortgehen. Die Farbe des Körpers geht dabei in eine grünlichgraue über. Die Verbindung reagirt auf Lackmus nicht sauer und bildet mit Basen keine Salze. Das *salzs. Salz*, $(C_7H_5N_3O_2)_2 . HCl$, wurde schon früher beschrieben, ebenso das in Wasser unlösliche *Golddoppelsalz*, $(C_7H_5N_3O_2)_2 . HCl . AuCl_3$. Das *Platindoppelsalz*, $[(C_7H_5N_3O_2)_2 . HCl]_2 . PtCl_4$, fällt aus wässeriger Flüssigkeit in kleinen, gelben, rhombischen, in Wasser sehr schwer löslichen Blättchen nieder. Für ein *Perbromid* der p-Amidodiazobenzoësäure hält Derselbe den gelben krystallinischen Niederschlag, der auf Zusatz einer Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure zur wässerigen Lösung der p-Amidodiazobenzoësäure entsteht. — Mit aromatischen Aminen und Phenolen tritt die p-Amidodiazobenzoësäure direct zu Azoverbindungen zusammen. So liefert sie mit *m-Phenylendiamin* eine solche, die in schwarzbraunen, in Wasser nicht, in Salzsäure wie in Kalilauge leicht löslichen Körnchen krystallisirt. Eine dieser sonst sehr ähnliche Azoverbindung von stärker sauren Eigenschaften entsteht mit *β-Naphtol*. Griefs glaubt, dafs

(1) JB. f. 1882, 591 f.

diesen beiden Azoverbindungen die Constitutionsformeln $C_6H_3\equiv$ [$-COOH$, $-NH_2$, $-N=NC_6H_3(NH_2)_2$] resp. $C_6H_3\equiv$[$-COOH$, $-NH_2$, $-N=NC_{10}H_6(OH)$] zukommen. — Griefs ist es ferner gelungen, *Salze* der beim Zusatz von salpetrigs. Natrium zur salzs. Lösung des *p-Phenylendiamins* entstehenden *Diazoverbindung* darzustellen, von welcher Ladenburg (1) nur das beim Kochen der wässerigen Lösung ausfallende braune, unlösliche, pulverige Zersetzungsproduct $C_{12}H_{12}N_2O_3$ isoliren konnte. In freiem Zustande konnte auch Griefs diese Diazoverbindung nicht erhalten. Dieselbe ist ein *Amidodiazobenzol*, $C_6H_4(NH_2)N_2$, und entspricht beziehentlich ihrer Constitution der oben besprochenen Amidodiazobenzoësäure. In seinen Salzen ist der Körper ziemlich beständig. Am besten fällt man ihn als das *Golddoppelsalz*, $C_6H_4$=[$-NH_2 . HCl$, $-N=NCl$]. $(AuCl_3)_2$, aus, da dieses in Wasser ganz unlöslich ist. Aus demselben lassen sich alle anderen Salze ohne Schwierigkeit herstellen. — Nach Griefs' Angabe hat Caro ebenfalls vor längerer Zeit die Beobachtung gemacht, dafs salpetrige Säure mit p-Phenylendiamin eine Diazoverbindung erzeugt, und hat durch Combination derselben mit Phenolen eine Reihe von Farbstoffen dargestellt. Caro constatirte schon damals, dafs diese Farbstoffe identisch seien mit gleich zusammengesetzten, welche Er durch Combiniren von p-Diazonitrobenzol mit Phenolen und Reduction der so entstandenen Nitroazoverbindungen mit Schwefelammonium erhielt. Durch weitere Diazotirung der Verbindung $C_6H_4(NH_2)N=N_{[\beta]}C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$ und Combiniren des Productes mit $\beta$-Naphtoldisulfosäure (in Alkohol unlösliche Modification) erhielt Caro beispielsweise denselben schön blauen, aber wenig beständigen *Farbstoff*, $C_6H_4$=[$-N=N_{[\beta]}C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$]$_2$, welchen Nietzki (2) durch Eintragen von *Diazoacetanilid* in eine alkalische Lösung jener $\beta$-Naphtoldisulfosäure, Kochen des entstandenen scharlachrothen Farbstoffs mit verdünnter Schwefelsäure, Diazotiren des so gebildeten bordeauxrothen Farbstoffes und Combiniren des Productes mit der in

(1) Dieser JB. S. 674 f. — (2) Dieser JB. S. 831.

Alkohol unlöslichen Modification der β-Naphtoldisulfosäure in grünschillernden Nadeln gewann.

E. Nölting und O. N. Witt (1) erhielten aus o-*Toluidin* nur dann eine Diazoamidoverbindung, wenn jenes absolut rein war. Dieses *Diazoamidotoluol* läfst sich bei Abwesenheit von überschüssigem o-Toluidin und von Salzen des letzteren aufbewahren. Gewöhnliches o-Toluidin liefert dagegen diesen Körper nicht, weil derselbe sich momentan in Amidoazotoluol umlagert. Obiges Diazoamidotoluol ist blafsgelb und krystallisirt gut.

G. Mazzara (2) erhielt durch Versetzen einer mit Eis gekühlten Lösung von *Diamidotriphenylmethan* (10 g) in Salzsäure (13 g) und Wasser (100 g) mit einer Lösung von salpetrigs. Kalium (7 g) in Wasser (200 g) und Eingiefsen der Flüssigkeit nach 5 Minuten in eine Lösung von Phenol (7 g) und Kaliumhydrat (5 g) in Wasser (2 Liter) einen röthlichgelben Niederschlag, der nach 24 Stunden abfiltrirt wurde. Derselbe löste sich in verdünnter Kalilauge. Säuren schieden daraus einen Niederschlag ab, der nach dem Waschen und Trocknen von Alkohol, Chloroform, Nitrobenzol und Schwefelsäure sehr leicht, von Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Ammoniak und den Lösungen der kohlens. Alkalien nicht aufgenommen wurde. Aus Alkohol und Chloroform scheidet sich der Körper beim Verdampfen als amorphe, spröde, glänzende schwarze Masse aus, deren Pulver rothbraun ist. Das mit Hülfe von o-Kresol bereitete Product verhält sich ähnlich. Die Zusammensetzung dieser Verbindungen steht noch nicht genügend fest. Das *Kaliumsalz* des Phenolderivates läfst sich durch Erwärmen des letzteren mit einer zur völligen Lösung unzureichenden Menge Kalilauge, Verdampfen des Filtrats zur Trockne, Aufnehmen des Rückstandes mit absolutem Alkohol und abermaliges Verdampfen als rothbraune, in Wasser völlig lösliche Masse gewinnen. Das *Silbersalz* ist ein rothbrauner, amorpher Niederschlag, der bei 100° getrocknet cantharidengrün wird. *Thymol* und *Salicylsäure* an Stelle obiger Phenole erzeugen gelbrothe,

(1) Ber. 1884, 78. — (2) Gazz. chim. ital. 14, 510.

in Kalilauge unlösliche Niederschläge. Mazzara hält das Phenolderivat für ein Amidodiazoderivat : $C_6H_5COH=[-C_6H_4N_2C_6H_4OH, -C_6H_4NH_2]$.

R. Meldola (1) setzte Seine (2) Untersuchungen über *secundäre* und *tertiäre Azoverbindungen* fort. Er liefs jetzt *Diazo-p-nitrobenzolchlorid* (1 Mol.) auch auf *tertiäre Monoamine* (1 Mol.) reagiren. *Dimethylanilinchlorhydrat* lieferte in wässeriger Flüssigkeit bei guter Kühlung eine rothe Flüssigkeit, aus der sich bei mehrstündigem Stehen Blätter mit stahlblauem Reflexe absetzten. Die salzs. Lösung derselben schied grofse Nadeln mit schön blauem Metallglanz ab, welche *salzs. p-Nitrobenzolazodimethylanilin*, $(NO_2)C_6H_4N_2C_6H_4N(CH_3)_2 . HCl$, waren. Die freie Base wird daraus durch Ammoniak als braunes, schwer in siedendem Alkohol lösliches, daraus in röthlichbraunen mikroskopischen Nadeln vom Schmelzpunkt 229 bis 230° sich ausscheidendes Pulver erhalten. Das *Chloroplatinat* (wasserfrei) fällt aus alkoholischer Flüssigkeit als röthlicher körniger Niederschlag aus. Die Base löst sich auch in Benzol und Eisessig, aus welchem letzteren sie in glänzenden Blättchen krystallisirt. Durch Reduction derselben in warmer alkoholischer Lösung mit Schwefelammonium entsteht *p-Amidobenzolazodimethylanilin*, $C_6H_4(NH_2)_{[1]}N_{[4]}=N_{[4]}C_6H_4N_{[1]}(CH_3)_2$, welches als glänzender orangefarbiger Niederschlag gefällt wird. Nach der Umfällung aus salzs. Lösung und der Krystallisation aus verdünntem Alkohol bildet es kleine, ziegelrothe, schwach metallisch glänzende, bei 182 bis 183° schmelzende Nadeln. Das *Chloroplatinat* wird aus wässeriger Flüssigkeit als brauner voluminöser, in mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag erhalten. Die Base ist in kochendem Wasser unlöslich, in den meisten üblichen Lösungsmitteln aber leicht, mit gelber Farbe löslich. Die *Salze* lösen sich in Wasser mit rother Farbe leicht. Beim Erhitzen der Base mit Methylalkohol und überschüssigem Jodmethyl auf 100° entsteht ein sehr schwer lösliches *Jodmethylat*, welches in braunen Blättern krystallisirt. Ein *Acetylderivat* krystallisirt

(1) Chem. Soc. J. 45, 106. — (2) JB. f. 1883, 777.

aus Alkohol in kleinen orangefarbigen Nadeln vom Schmelzpunkt 217°. Mit Anilin und dessen Chlorhydrat erhitzt giebt die Base einen violetten *Farbstoff*, der den röthlicheren Indulinen ähnelt. Die Amidogruppe in der Base ist diazotirbar, ein Salz des so entstehenden Körpers giebt, in äufserst verdünnter neutraler Lösung der Luft ausgesetzt, eine schöne blaue Farbe. Aus diesem Grunde ist das p-Amidobenzolazodimethylanilin ein sehr feines Reagens auf *salpetrige Säure*, indem es 1 Thl. salpetrigs. Natrium in 64000 Thln. Wasser deutlich anzeigt. Reducirt man die Base mit Zinkstaub und Salzsäure vollständig, so entsteht Dimethyl-p-phenylendiamin, wonach das p-Amidobenzolazodimethylanilin die oben angegebene Constitution besitzt. — Durch Combination des p-Amidobenzolazodimethylanilins mit Phenolen stellte Derselbe ferner secundäre Azokörper von der allgemeinen Formel $Ph-N=N-C_6H_4-N=N-C_6H_4(CH_3)_2$ dar. *β-Naphtol-p-azobenzolazodimethylanilin*, $C_{10}H_6(HO)_{[\beta]}-N_{[\alpha]}=N_{[1]}-C_6H_4-N_{[4]}=N_{[4]}-C_6H_4N_{[1]}(CH_3)_2$, erhält man durch Diazotiren der Amidobase in verdünnter salzs. Lösung mit salpetrigs. Natrium und Eingiefsen der Flüssigkeit in eine kalt gehaltene Lösung von β-Naphtol in Natronlauge in Gestalt eines dunkelbraunen Niederschlages, der durch Lösen in kochender alkoholischer Natronlauge, Filtriren der Flüssigkeit in kaltes Wasser und Umkrystallisiren aus Eisessig und Toluol gereinigt wurde. Die erhaltenen bronzegrünen glänzenden Nadeln schmelzen bei 209 bis 210°, lösen sich schwer in kochendem Alkohol, leichter in heifsem Eisessig, Benzol, Toluol und Chloroform, leicht in alkoholischer Kalilösung mit rother Farbe. Wendet man statt des β-Naphtols eine seiner Sulfosäuren an, so entstehen nicht die entsprechenden Sulfosäuren jenes secundären Azokörpers. *α-Naphtol-p-azobenzolazodimethylanilin*, $C_{10}H_6(HO)_{[\alpha]}N_{[\alpha]}=N_{[1]}-C_6H_4-N_{[4]}=N_{[4]}-C_6H_4N_{[1]}(CH_3)_2$, in der obigen Weise dargestellt, erscheint aus heifsem Toluol als amorphes, bronzeartig aussehendes Pulver. Seine Eigenschaften gleichen sehr denen der β-Verbindung. Die Lösung in alkoholischer Kalilauge ist indessen violett gefärbt. Bei 200° zersetzt sich der Körper. *Resorcin-p-azobenzolazodimethylanilin*, $C_6H_3(HO)_{[a]}$

$(HO)_{[1]}N_{[4]}=N_{[1]}-C_6H_4-N_{[4]}=N_{[4]}-C_6H_4N_{[1]}(CH_3)_2$, ein brauner, gelatinöser Niederschlag, getrocknet ein braunes Pulver, löst sich nur spärlich in kochendem Alkohol, wenig in Eisessig, fast nicht in Toluol, mit rother Farbe in wässeriger, mit roth violetter in alkoholischer Kalilösung. In der Hitze zerzetzt es sich. *Phenol-p-azobenzolazodimethylanilin*, $C_6H_4(OH)_{[1]}N_{[4]}=N_{[1]}-C_6H_4-N_{[4]}=N_{[4]}-C_6H_4N_{[1]}(CH_3)_2$, ist ein braunes, in wässeriger Kalilauge mit brauner, in alkoholischer Kalilauge mit rother Farbe lösliches Pulver, das sonst der Resorcinverbindung völlig gleicht. — Beim Vermischen einer wässerigen Lösung von Diazo-p-nitrobenzolchlorid (1 Mol.) mit einer alkoholischen Lösung von *Aethyldiphenylamin* (1 Mol.) entstand eine tief rothe Färbung und eine zähe bronzefarbige theerige Masse schied sich ab, aus der sich der Nitroazokörper nicht isoliren liefs. Es wurde daher dieser Theer in heifsem Alkohol gelöst und mit Schwefelammonium reducirt. Auch die Amidoazobase krystallisirt nicht. Die Salze derselben lassen sich in ihren rothen wässerigen Lösungen leicht diazotiren. Die entstehenden Diazosalze geben an der Luft ebenfalls eine blaue Färbung. Eine alkalische $\beta$-Naphtollösung fällt aus der Lösung der Salze einen braunen Niederschlag, der getrocknet ein bronzefarbiges amorphes Pulver darstellt. Dieses: *$\beta$-Naphtol-p-azobenzolazoäthyldiphenylamin*, $C_{10}H_6(HO)_{[\beta]}-N=N_{[1]}-C_6H_4-N_{[4]}=NC_6H_4N(C_2H_5, C_6H_5)$, löst sich leicht in alkoholischer Kalilauge und wird auch von Alkohol und den Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe mit rother Farbe gelöst. — Meldola liefs ferner *m-Mononitrodiazobenzolchlorid* (1 Mol.) auf *primäre, secundäre* und *tertiäre Monoamine* einwirken. Wässerige Lösungen von m-Nitrodiazobenzolchlorid und salzs. Anilin (je 1 Mol.) erzeugen zusammen einen braunen Niederschlag des Diazokörpers $(NO_2)C_6H_4N_2NH(C_6H_5)$, der im Verlaufe einiger Stunden orange und krystallinisch wird, unter unvollkommener Umwandlung in die isomere Azoamidoverbindung. *m-Nitroazoamidobenzol*, $(NO_2)_{[1]}C_6H_4N_{[3]}=N_{[4]}C_6H_4(NH_2)_{[1]}$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen orangefarbigen Blättchen mit schwach violettem Reflex. Es löst sich nicht in Wasser und verdünnten Säuren, leicht in Alkohol, Aceton und Benzol.

Das *Chloroplatinat*, $[(NO_2)C_6H_4N_2C_6H_4(NH_2).HCl]_2.PtCl_4$, fällt aus alkoholischer Flüssigkeit als ziegelrothes Pulver aus. Die *Salze* mit den Mineralsäuren sind in Alkohol löslich. Der Schmelzpunkt der Base ist circa 210°. Bei der Reduction derselben mit Schwefelammonium entstehen m- und p-Phenylendiamin. Durch Diazotiren der Nitroazoamidobase in alkoholischer Lösung und Filtriren der Flüssigkeit in eine alkalische Lösung von β-Naphtol (1 Mol.) fällt *m-Nitroazobenzolazo-β-naphtol*, $(NO_2)_{[1]}C_6H_4N_{[3]}{=}N_{[4]}C_6H_4N_{[1]}{=}N_{[\alpha]}C_{10}H_6(HO)_{[\beta]}$, als ziegelrother Niederschlag aus. Löst man es in alkoholischer Kalilauge, fällt mit Säure und krystallisirt aus Toluol, so resultiren warzige orangefarbige Krystalle mit grünem Metallschimmer. Die Ausbeute ist äufserst gering. Die Substanz löst sich wenig in Alkohol, leichter in Eisessig und Toluol zu orange gefärbten Flüssigkeiten. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 217 bis 218°. Mischt man die wässerigen Lösungen von je 1 Mol. m-Nitrodiazobenzolchlorid und α-Naphtylaminchlorhydrat, so fällt das salzs. Salz des *m-Nitrobenzolazoamido-α-naphtalins*, $(NO_2)_{[1]}C_6H_4N_{[3]}{=}N_{[\alpha]}C_{10}H_6(NH_2)_{[\alpha]}$, als gelatinöser Niederschlag aus. Dieses Salz scheidet sich aus der orangefarbigen Lösung der rothen Base in Alkohol auf Salzsäurezusatz als bronzegrünes krystallinisches Pulver aus. Die freie Base krystallisirt aus Toluol in dunkelbraunen mikroskopischen, metallglänzenden Nadeln, die bei durchfallendem Lichte granatroth erscheinen. Bei rascher Abkühlung der Alkohollösung erscheint der Körper in rothen Krystallen. Der Schmelzpunkt ist 202 bis 203°. Die Lösungen in Aceton, Benzol und Toluol sind gelborange, die in Essigsäure roth gefärbt. Schwefelammonium reducirt den Körper total zu Amidoverbindungen; ein Diamidoazokörper entsteht dabei nicht. Um *m-Nitrobenzolazo-α-naphtalinazo-β-naphtol*, $(NO_2)_{[1]}C_6H_4N_{[3]}{=}N_{[\alpha]}C_{10}H_6N_{[\alpha]}{=}N_{[\alpha]}C_{10}H_6(HO)_{[\beta]}$, darzustellen, wurde zunächst m-Nitrobenzolazoamido-α-naphtalin in alkoholischer Lösung unter abwechselndem Zusatz der theoretischen Menge Natriumnitrit und von Salzsäure in kleinen Portionen und unter jedesmaligem halbstündigem Warten diazotirt, die so erhaltene Lösung des Tetraazokörpers in eine alkalische von β-Naphtol filtrirt. Der

dunkelrothe Niederschlag bildet nach dem Krystallisiren aus heifsem Anilin und Toluol verfilzte mikroskopische Nadeln von Bronzefarbe und zersetzt sich bei 245°. Der Körper löst sich kaum in siedendem Alkohol und Eisessig, in Chloroform und heifsem Anilin dagegen mit violetter, in Toluol mit rother bis rothvioletter, in heifser alkoholischer Kalilauge mit blauer Farbe. β-Naphtolmono- und -disulfosäure liefern, an Stelle des β-Naphtols angewandt, eine geringe Menge secundärer Nitroazosulfosäuren ohne tinctorialen Werth. *m-Nitrobenzolazo-α-naphtalinazo-α-naphtol*, $(NO_2)_{[1]}C_6H_4N_{[3]}=N_{[\alpha]}C_{10}H_6N_{[\alpha]}=N_{[\alpha]}C_{10}H_6(HO)_{[\alpha]}$, ist ein dunkles, unkrystallisirbares, nicht in Alkohol, aber mit rother Farbe in Toluol, Chloroform und Eisessig, mit grünlichblauer in alkoholischer Kalilauge lösliches Pulver. Beim Vermischen der Lösung des Tetraazokörpers mit einer alkalischen Resorcinlösung fällt *m-Nitrobenzolazo-α-naphtalinazoresorcin*, $(HO_2)_{[1]}C_6H_4N_{[3]}=N_{[\alpha]}C_{10}H_6N_{[\alpha]}=N_{[4]}C_6H_3(HO)_{[3]}(HO)_{[1]}$, als brauner gelatinöser Niederschlag aus, der getrocknet ein bronzefarbiges, in kochendem Alkohol wenig, in Eisessig, Toluol und Chloroform leichter lösliches Pulver vorstellt. Alkoholische Kalilauge nimmt es mit blauer Farbe leichter auf. Mischt man wässerige Lösungen von m-Nitrodiazobenzolchlorid und β-Naphtylaminchlorhydrat und krystallisirt den orangefarbigen Niederschlag aus verdünntem Alkohol, so resultirt *m-Nitrobenzolazoamido-β-naphtalin*, $C_{16}H_{12}N_4O_2$, in schönen, orange gefärbten, bei 177° schmelzenden Nadeln, die sich in Alkohol, Essigsäure, Aceton, Chloroform, Toluol u. s. w. zu orangegefärbten Flüssigkeiten lösen. Mit salpetriger Säure liefert dieser Körper ebenso wie das entsprechende p-Nitrodiazobenzolderivat (1) ein Nitrosoderivat. Meldola folgert daraus, dafs entweder ein vertretbares Imidwasserstoffatom vorhanden ist, oder dafs die Nitrosogruppe in den Naphtalinrest eintritt, ferner dafs eine Amidogruppe fehlt. — Auch die Einwirkung von m-Nitrodiazobenzolchlorid auf secundäre und tertiäre Monoamine wurde untersucht. Eine wässerige Lösung von 1 Mol. des ersteren ergab mit einer

(1) JB. f. 1883, 778.

alkoholischen von *Diphenylamin* (1 Mol.) bei 2 bis 3 stündigem Stehen einen braunen Niederschlag von *m-Nitrobenzolazodiphenylamin*, $(NO_2)_{[1]}C_6H_4N_{[3]}=N_{[4]}C_6H_4(NHC_6H_5)_{[1]}$, der beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rothbraune, schwach metallglänzende, bei 136 bis 137° schmelzende Blätter lieferte. Der Körper löst sich auch in Aceton, Eisessig, Benzol u. s. w. mit orange Farbe. Die *Salze* dieser Base werden durch Wasser sofort zersetzt. Das *Chlorhydrat* wird aus einer concentrirten Alkohollösung der Base durch Salzsäure sofort als brauner, gelatinöser Niederschlag gefällt. Aus einer alkoholischen Lösung desselben fällt Platinchlorid mikroskopische rothbraune Nadeln eines höchst unbeständigen *Chloroplatinats*. Nach Zusatz von Natriumnitrit zur Eisessiglösung der Base krystallisirten aus der Lösung allmählich gelbe Blätter aus, Wasser fällte eine orangefarbige krystallinische Nitrosoverbindung, die aus Alkohol in warzenartig vereinigten, orangefarbigen Nadeln vom Schmelzpunkt 127 bis 128° krystallisirte. Die entsprechende Nitrosoverbindung aus *p-Nitrobenzolazodiphenylamin* (1) erscheint aus Benzol in braunen Blättern vom Schmelzpunkt 169 bis 170°. Bei der Reduction des m-Nitrobenzolazodiphenylamins mit Alkohol und Schwefelammonium entsteht keine Amidoazobase. Die vollständige Reduction in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und Salzsäure führt zu p-Amidodiphenylamin und m-Phenylendiamin im Verhältnisse gleicher Moleküle. *m-Nitrobenzolazodimethylanilin*, $(NO_2)_{[1]}C_6H_4N_{[3]}=N_{[4]}C_6H_4N_{[1]}(CH_3)_2$, fällt aus wässeriger Flüssigkeit bei 12 stündigem Stehenlassen in Gestalt eines Chlorhydrats als tief rothbrauner Niederschlag aus, der beim Waschen mit Wasser in die orangefarbige Base übergeht. Aus einem heifsen Gemisch gleicher Thle. starker Salzsäure und Wasser krystallisirt das *Hydrochlorat* in rothen mikroskopischen Nadeln. Die freie Base scheidet sich aus verdünntem Alkohol als rothorangegefärbtes, krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 157 bis 158° aus. In Alkohol, Benzol, Aceton, Essigsäure u. s. w. löst sie sich mit gelboranger Farbe.

(1) JB. f. 1883, 783.

Reductionsversuche mit alkoholischer Ammoniumsulfidlösung ergaben keine befriedigenden Resultate, solche mit Zink und Salzsäure dagegen m-Phenylendiamin und p-Dimethyldiamidobenzol.—Die vom m-Nitrodiazobenzolchlorid abstammenden Azokörper sind weniger beständig als die entsprechenden p-Derivate, lösen sich in allen Lösungsmitteln leichter und besitzen niedrigere Schmelzpunkte.

Nach G. Schultz (1) gelingt die Ueberführung der Homologen des *Nitrobenzols* in Azoverbindungen durch Reduction mit Zinkstaub um so schwieriger, je mehr Methyl- oder Aethylgruppen vorhanden sind. *Nitroxylol* giebt eine sehr schlechte Ausbeute an *Azoxylol* (2), *Nitromesitylen* auch bei Anwendung von Natriumamalgam nur Spuren eines Azokörpers und wesentlich Mesidin. Das umgekehrte Verhältnifs findet bei der Oxydation der Amidoderivate zu Azoverbindungen statt, wozu man sich am besten des Ferricyankaliums in alkalischer Lösung bedient. Diese Reaction verläuft beim *Mesidin* sehr gut unter Bildung von *Azomesitylen*. *Xylidin* aus m-Xylol läfst sich ziemlich gut in das bei 126° schmelzende Azoxylol überführen. *Salzs. o-Amidoäthylbenzol* lieferte bei der Oxydation eine rothe, trübe Flussigkeit, die ein hellrothes Oel absetzte. Bei längerem Stehen in Eis gab dieses einige Kryställchen von *o-Azoäthylbenzol*, während die Hauptmenge flüssig blieb. *Anilin* giebt bei der Oxydation nur wenig *Azobenzol*.

J. V. Janovsky (3) hat die *p-Mononitroazobenzol-p-monosulfosäure (α-, p-* oder *A-Mononitroazobenzol-p-monosulfosäure)* (4) weiter nitrirt und zwar durch Erhitzen mit $4^1/_2$ Thln. Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,48 bis 1,50. Auf späteren Zusatz von 2 Vol. Wasser erstarrt die Flüssigkeit zu einer Krystallmasse, die durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wird. Die *Salze* der so erhaltenen *Dinitroazobenzol-p-monosulfosäure*, $C_{12}H_7(NO_2)_2N_2(SO_3H)$, sind in Wasser sehr schwer löslich und bilden mikroskopische Krystalle. Das Kaliumsalz und Natriumsalz

(1) Ber. 1884, 476. — (2) Vgl. auch Schultz, diesen JB. S. 845 f. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 89, 640; Monatsh. Chem. 5, 155. — (4) JB. f. 1883, 784.

fallen in gelben Krystallen aus und hält Derselbe die Säure zum Nachweis der *Alkalien* für geeigneter als die Pikrinsäure. Die Säure krystallisirt in abgerundeten Nadeln oder strahligen Krystallen, welche letztere im polarisirten Lichte lebhafte Farben zeigen. Das *Kaliumsalz* ist ein fein krystallinischer, perlmutterglänzender, gelber Niederschlag, der bei 140° 5,28 bis 5,40 Proc. Wasser abgiebt (1 Mol. Wasser entspricht 4,46 Proc.). Das *Baryumsalz* (wasserfrei) ist ein gelber, in Wasser sehr schwer löslicher und daraus in der Hitze schwierig umkrystallisirbarer Niederschlag. Das *Natriumsalz* bildet mikroskopische feine platte Nadeln, welche heifses Wasser leicht, kaltes schwer löst. Bei partieller Reduction liefert die Säure ein stark gelb färbendes Product, bei totaler Sulfanilsäure und ein asymmetrisches *Triamidobenzol*. Der Abdampfungsrückstand der Reductionsflüssigkeit gab an Wasser unter Zurücklassung von Sulfanilsäure das salzs. Salz der Base ab, die mit kohlens. Kalium in Freiheit gesetzt, mit Aether aufgenommen und wieder ins Chlorhydrat übergeführt wurde. Dieses bildet schöne, sich leicht rothfärbende Nadeln und liefert bei der Destillation mit kohlens. Kalium die Base in reinem Zustande. Dieselbe schmilzt bei 132 bis 133° und bildet eine weifse strahlige, leicht röthlich werdende Krystallmasse. Mit Eisenchlorid und chroms. Kalium giebt die reine destillirte Base eine smaragdgrüne Färbung, eine Reaction, die äufserst empfindlich ist. Die unreine Base und ihr Chlorhydrat ergeben zunächst eine violette, dann eine grüne Farbe. Das *Platindoppelsalz* fällt aus alkoholischer Flüssigkeit als krystallinisches gelbrothes Pulver aus. Das *salzs. Salz* stellt Nadeln vor, die an der Luft braunroth werden. Janovsky hält dieses Triamidobenzol für identisch mit dem aus *Chrysoïdin* erhältlichen (1). Bei directem Nitriren der Azobenzol-p-sulfosäure mit Salpetersäure von 1,48 spec. Gewicht (2) entsteht fast nur die obige Dinitrosäure (in der Ausbeute von 97 Proc.). Derselbe legt ihr die Constitution $(SO_3H)_{[4]}C_6H_4N_{[1]}{=}N_{[1]}C_6H_3(NO_2)_{[3]}(NO_2)_{[4]}$ bei. — *p-Monobromazobenzol-p-monosulfosäure*,

(1) JB. f. 1877, 490. — (2) Vgl. auch JB. f. 1882, 599.

$(SO_3H)_{[4]}C_6H_4N_{[1]}=N_{[1]}C_6H_4Br_{[4]}$, erhielt Derselbe durch Bromiren der Azobenzol-p-sulfosäure unter Wasser mit 1 Mol. Brom. Das Product krystallisirt beim Verdünnen in feinen, goldgelben, glänzenden Nadeln aus, die heifses Wasser leicht löst und die 3 Mol. Krystallwasser enthalten. Dampft man ihre Lösung in Gegenwart von Bromwasserstoff ab, so wird dieselbe braun und setzt eine lachsfarbige, in Wasser fast unlösliche *Bromhydroazosäure* ab. Die *Salze* der p-Monobromazobenzol-p-monosulfosäure krystallisiren sehr gut und lösen sich leicht in heifsem, schwer in kaltem Wasser. Das *Kaliumsalz*, $C_{12}H_8BrN_2(SO_3K)$, ist ein seideglänzender, orangegelber Niederschlag, der beim Umkrystallisiren sehr gut ausgebildete wasserfreie Blättchen liefert. Das *Natriumsalz* krystallisirt in perlmutterglänzenden, orangegelben, wasserfreien Nadeln und fällt selbst aus verdünnten Lösungen von Natriumsalzen als feiner Niederschlag aus. Das *Baryum*- und das *Calciumsalz* lösen sich sehr schwer selbst in kochendem Wasser und krystallisiren in feinen mikroskopischen, zu Warzen gruppirten Nadeln. Das *Zinksalz* krystallisirt in Blättern, welche heifses Wasser leicht löst. Die Bromazobenzolsulfosäure ist eine sehr starke Säure, die in der Kälte Salzsäure und Salpetersäure aus ihren Alkalisalzen leicht verdrängt. Völlig reducirt liefert die Säure Sulfanilsäure und p-Monobromamidobenzol (Schmelzp. 63,5 bis 64°), woraus ihre eben angegebene Constitution hervorgeht.

R. Nietzki (1) hat über *p-Amidoacetanilid* und einige *neue Azokörper* daraus berichtet. Den Mifserfolg Hobrecker's (2) in der Darstellung dieser Base aus *p-Nitroacetanilid* schreibt Nietzki auf die Anwendung eines ungeeigneten Reductionsmittels (Zinn und Salzsäure), welches die entstandene Acetylverbindung verseift habe. Ziemlich glatt erhält man die gewünschte Base bei Ausführung der Reduction mit Eisen und wenig Essigsäure. Nach der Beendigung der Reaction versetzt man mit Sodalösung bis eben alkalische Reaction eintritt und kocht mit Wasser aus. Aus dem Filtrat krystallisirt die Ace-

(1) Ber. 1884, 343. — (2) Ber. 1872, 920 (in den JB. nicht übergegangen).

tylbase in langen, meist bräunlichen, beim Umkrystallisiren aus Wasser unter Thierkohlezusatz fast farblos werdenden Nadeln vom Schmelzpunkt 161° aus. Dieselben lösen sich schwer in kaltem, ziemlich leicht in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Der Körper ist eine einsäurige Base und bildet mit Säuren gut krystallisirende Salze, mit Platinchlorid ein in gelben Nadeln krystallisirendes, schwer lösliches *Doppelsalz*, $[C_6H_4(NH_2.HCl)NHC_2H_3O]_2.PtCl_4$. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure geht die Base sehr leicht in p-Phenylendiamin über. — Vom p-Amidoacetanilid läfst sich eine grofse Anzahl von *Azofarbstoffen* ableiten. Durch Verwandlung der Base in *Diazoacetanilid* und Eintragen des letzteren in eine alkalische Lösung von in Spiritus unlöslicher *β-Naphtoldisulfosäure* entsteht ein in goldglänzenden Blättchen krystallisirender *scharlachrother Farbstoff* von der Zusammensetzung $C_2H_3ONHC_6H_4N_2C_{10}H_4(HO)(HSO_3)_2$, der beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter Essigsäureabspaltung einen *bordeauxrothen Farbstoff* giebt, der wieder in eine Diazoverbindung verwandelt werden kann. Beim Combiniren dieser letzteren mit der gleichen Disulfosäure entsteht ein in grünschillernden Nadeln krystallisirender Körper, der Wolle und Seide tief indigblau färbt. Bei Einwirkung des directen Sonnenlichtes geht dieser Farbstoff in wenigen Stunden in ein bräunliches Violett über. Aus einer ziemlich neutralen Lösung von salzs. Diazoacetanilid fällt Anilin eine hochgelb gefärbte *Diazoamidoverbindung*, welche beim Erwärmen mit Anilin und salzs. Anilin leicht in die entsprechende *Amidoazoverbindung* übergeht. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt diese in hellgelben, goldglänzenden, bei 212° schmelzenden Blättchen von der Formel : $(C_2H_3O)NHC_6H_4N_2C_6H_4(NH_2)$. Mit Säuren färbt sich der Körper analog dem Amidoazobenzol roth. Das *salzs. Salz* fällt aus alkoholischer Lösung der Base auf Salzsäurezusatz in silbergrauen Blättchen von der Zusammensetzung $C_{14}H_{14}ON_4.HCl$ aus. Kochen mit verdünnter Schwefelsäure führt das *Acetyldiamidoazobenzol* in das symmetrische *p-Diamidoazobenzol* (1) (Schmelzpunkt 235°)

(1) Mixter, JB. f. 1883, 775 *(p-Azoanilin)*.

über. Dieses krystallisirt aus verdünntem Alkohol in flachen, langen, goldgelben Nadeln, die sich schwer in Benzol und Ligroïn lösen. Von *Salzen* bildet es zwei Reihen; die zweisäurigen sind roth, die einsäurigen grün gefärbt. Dieser Farbenwechsel zeigt sich bei vorsichtigem Versetzen einer alkoholischen Lösung der Base mit verdünnter Salzsäure. Das *zweisäurige Chlorhydrat*, $C_{12}H_{12}N_4(HCl)_2$, fällt aus einer alkoholischen Lösung der Base auf Zusatz eines Salzsäureüberschusses in grünschillernden, fast schwarzen Nadeln aus. Concentrirte Schwefelsäure färbt die Base dunkelgrün.

C. Liebermann und St. v. Kostanecki (1) haben den blauen *Farbstoff*, welchen Nietzki (2) aus *diazotirter Amidophenylazo-β-naphtoldisulfosäure*, $C_6H_4(NH_2)-N_{2(\beta)}C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$, durch Eintragen in die alkalische Lösung eines weiteren Moleküls *β-Naphtoldisulfosäure* erhielt, und den Griefs (3) und Caro (4) für den Diazofarbstoff $C_6H_4=[-N_2-_{(\beta)}C_{10}H_4(SO_3H)_2(OH)]_2$ ansahen, auch bei Weglassung des zweiten Mol. β-Naphtoldisulfosäure erhalten. Man braucht nur die diazotirte Amidophenylazo-β-naphtoldisulfosäure in verdünntes Ammoniak einzutragen. Liebermann und v. Kostanecki halten daher das von Nietzki erhaltene vermeintliche Diazotirungsproduct der Amidophenylazo-β-naphtoldisulfosäure für eine Nitrosoverbindung.

In einer Abhandlung *„über gemischte Azoverbindungen“* bespricht E. Bamberger (5) Derivate der *Phenylazoacetessigsäure* (6) und ihrer Homologen. Zur Darstellung von *o-Nitrophenylazoacetessigäthyläther*, $C_6H_4(NO_2)-N_2-CH(C_2H_3O)COOC_2H_5$, verfährt man folgendermafsen: 3 g o-Nitroanilin werden in wenig rauchender Salzsäure in der Wärme gelöst, sodann wird mit einer Eis-Kochsalzmischung gekühlt, eine verdünnte wässerige Lösung von 1,5 g Natriumnitrit hinzugefügt, nach 12 Stunden stark verdünnt, neutralisirt, tropfenweise unter Kühlung die verdünnte Lösung von 2,9 g Acetessigäther und 1,3 g Kalium-

(1) Ber. 1884, 878 (1). — (2) Dieser JB. S. 830 f. — (3) Dieser JB. S. 820. — (4) Vgl. daselbst. — (5) Ber. 1884, 2415. — (6) Azobenzolacetessigäther, JB. f. 1878, 811.

hydrat hinzugefügt, mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht und einen Tag in gelinder Wärme stehen gelassen. Beim Stehen verwandelt sich das anfangs vorhandene rothe Harz in eine harte gelbe krystallinische Kruste, die beim Umkrystallisiren prachtvoll glänzende, goldgelbe, bei 92 bis 93° schmelzende, in Alkohol, Aether, Eisessig und Chloroform leicht lösliche Blättchen des o-Nitrophenylazoacetessigäthers liefert. Siedendes Wasser, das einige Tropfen Ammoniaklösung enthält, verseift diesen Aether schon. Besser erwärmt man ihn mit alkoholischem Kali 1 bis 2 Minuten lang auf dem Wasserbade. Das sich dabei abscheidende Kaliumsalz der *o-Nitrophenylazoacetessigsäure* bringt man durch viel Wasser in Lösung und fällt die Säure durch Salzsäure aus. Dieselbe krystallisirt in gelbbraunen, stark glänzenden, musivgoldähnlichen Blättchen, schwärzt sich gegen 183° und schmilzt unter Zersetzung bei 185°. Aether und kalter Alkohol nehmen sie sehr schwer, Eisessig, heißer Alkohol und Glycerin leicht auf. In starker Schwefelsäure löst sie sich unverändert auf, ebenso in Alkalien. Das *Silbersalz*, $C_6H_4(NO_2)N_2CH(C_2H_3O)COOAg$, ist ein schwefelgelber Niederschlag. Das *Ammoniumsalz* bildet goldgelbe glänzende Nädelchen, das *Bleisalz* einen gelben, in heißem Wasser löslichen Niederschlag, das *Kupfersalz* zeisiggrüne, in heißem Wasser lösliche Flocken. Das *Baryumsalz* krystallisirt aus Wasser in rosettenförmig gruppirten gelben Nadeln. Das *Calciumsalz* ist leichter löslich als das vorige. Das *Quecksilberoxydsalz* bildet nach kurzem Stehen mit der Fällflüssigkeit glänzende Blättchen, die sich kaum in Wasser lösen. — Beim Schmelzen der Säure für sich entsteht unter Kohlensäureabgabe *o-Nitrophenylazoaceton*, $C_6H_4(NO_2)-N_2-CH_2(C_2H_3O)$, welches dem Reactionsproducte durch heißen Alkohol entzogen, aus dieser Lösung durch Wasser gefällt und aus heißem Wasser umkrystallisirt werden kann. Die sich ergebenden langen, seideglänzenden, schwefelgelben Nadeln vom Schmelzpunkte 123 bis 124° sind in Alkalien nicht, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln aber leicht löslich. Setzt man der Säure vor dem Erhitzen Glycerin zu, so findet die Zersetzung schon bei etwa

130° statt und es ergiebt sich eine bessere Ausbeute an Keton. Bequemer ist es, o-Nitrophenylazoacetessigsäure oder ihren Aether, letzteren länger als für die bloſse Verseifung nöthig ist, mit alkoholischer Kalilösung zu erwärmen, um das Keton zu erhalten. Dieses ist dann nur noch aus Alkohol und Wasser umzukrystallisiren. Die beste Methode zur Darstellung des Körpers ist die folgende : Man löst 1 Mol. (nur 1 g auf einmal, da sonst die Ausbeute sinkt) o-Nitranilin in absolutem Alkohol, kühlt mit Eis und Kochsalz und leitet die mit Hülfe von arseniger Säure und Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,3 entwickelten nitrosen Dämpfe ein. Die Flüssigkeit erstarrt in etwa 5 Minuten zu einem Brei weiſser, dendritisch verwachsener Nadeln von *o-Nitrodiazobenzolnitrat*. Nach dem Eingieſsen in Wasser und Filtriren wird eine verdünnte Lösung von 1 Mol. Acetessigäther in 1 Mol. Kaliumhydrat und Wasser hinzugefügt und die noch saure Flüssigkeit einen Tag stehen lassen. Die schönen scharlachrothen, krystallinischen Flocken, ein Gemenge von Nitrophenylazoaceton und wenig Nitrophenylazoacetessigäther liefern nach 1 bis 2 Minuten dauerndem Erwärmen mit alkoholischem Kali beim Eingieſsen in Wasser das Keton in gelben Flocken, die nach einmaligem Umkrystallisiren rein sind. Die Bildung des Ketons erfolgt im Wesentlichen nach der Gleichung : $C_6H_4(NO_2)N_2NO_3 + CHNa(COCH_3, COOC_2H_5) + H_2O = NaNO_3 + CO_2 + C_2H_5OH + C_6H_4(NO_2)N_2CH_2(C_2H_3O)$. Den Grund dafür, daſs bei Einhaltung dieser Verhältnisse das Keton, bei den obigen aber der Acetessigäther entsteht, schreibt Bamberger der verschiedenen Concentration der reagirenden Lösungen zu. Säuren greifen die o-Nitrophenylazoacetessigsäure bei 120° noch nicht an; bei höherem Erhitzen tritt Schwärzung und Verharzung ein. *o-Amidophenylazoacetessigsäure*, $C_6H_4(NH_2)-N_2-CH(COOH)(C_2H_3O)$, läſst sich in schlechter Ausbeute durch Zusatz einer warm gesättigten Lösung von 20 g Eisenvitriol zur Lösung von 3 g der Nitrosäure in viel Ammoniakflüssigkeit und Versetzen des Filtrates mit Essigsäure in rothgelben Flocken gewinnen, die zur Reinigung in verdünnter Salzsäure gelöst, mit essigs. Natrium niedergeschlagen

und aus 60 procentiger Essigsäure umkrystallisirt werden. Die erhaltenen atlasglänzenden orangerothen Täfelchen schmelzen bei 157° unter Zersetzung. Eisessig und Chloroform lösen die Säure sehr leicht, Alkohol und Aether leicht, Wasser in geringer Menge. Die sonst äufserst veränderliche Säure wird von Schwefelsäure unzersetzt gelöst. Längeres Erhitzen für sich auf 100° verwandelt sie in einen schwarzen Syrup. — Die Bildungsweisen der analogen Körper der Toluidinreihe und ihre Reactionen gleichen denen der Anilinreihe vollkommen. Als Ausgangsmaterial zu ihrer Darstellung diente das bei 114° schmelzende *m-Nitro-p-toluidin* $C_6H_3(CH_{3[1]}, NO_{2[3]}, NH_{2[4]})$ von Nölting und Collin (1). *m-Nitrotolyl-p-azoacetessigsäure*, $C_6H_3(CH_3, NO_2)N_2CH(C_2H_3O)COOH$, durch Verseifen aus ihrem Aether erhalten, krystallisirt in seideglänzenden gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 176°, löst sich leicht in heifsem Alkohol und Glycerin, leichter in Eisessig. Ihre *Salze* gleichen denen der Phenylverbindung. Beim Erhitzen für sich und bei der Einwirkung von Alkalien liefert sie unter Kohlensäureabspaltung *m-Nitrotolyl-p-azoaceton*, $C_6H_3(CH_3, NO_2)N_2CH_2(C_2H_3O)$, das auch sonst dem Phenylderivate entsprechend dargestellt werden kann. Es krystallisirt in diamantglänzenden, orangerothen, bei 134 bis 134,5° schmelzenden Prismen und löst sich leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. *m-Amidotolyl-p-azoacetessigsäure*, $C_6H_3(CH_3, NH_2)N_2CH(C_2H_3O)COOH$, läfst sich durch Reduction der Nitrosäure mit Eisenvitriol erhalten. Es stellt ziegelrothe, glasglänzende, bei 162° schmelzende Nadeln vor. — *Natriumbenzoylessigäther* reagirt genau wie Natriumacetessigäther und gleichen die analogen Verbindungen einander bis aufs kleinste.

G. Berju (2) stellte einige Abkömmlinge des *Amidoazobenzols* dar, um zu sehen, in wie fern dieses dem Anilin sich analog verhält. *Acetylamidoazobenzol* (3), $C_6H_5N{=}NC_6H_4NH(C_2H_3O)$, entsteht beim Kochen der Base mit Essigsäure nur in

(1) Dieser JB. S. 660. — (2) Ber. 1884, 1400. — (3) Vgl. A. Müller, Inaugural-Dissertation 1883, 41.

schlechter Ausbeute, dagegen rasch beim Uebergiefsen derselben mit Essigsäureanhydrid. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in feinen, gelben, bei 143° schmelzenden Nadeln; mit Säuren bildet es keine Salze mehr. — Bei zweistündigem Erwärmen von Amidoazobenzol mit Jodmethyl auf 50° entsteht *jodwasserstoffs. Monomethylamidoazobenzol* als schwarze krystallinische Masse. Aus der Alkohollösung fällt Wasser nach Zusatz von Ammoniak das freie *Monomethylamidoazobenzol*, $C_6H_5N=NC_6H_4NH(CH_3)$, in ziegelrothen Nadeln, die durch wiederholtes Lösen in warmem verdünntem Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt werden. Der Körper schmilzt bei 180°, verhält sich gegen Lösungsmittel und Säuren wie das Amidoazobenzol selbst und liefert mit Salzsäure violette Nadeln. Sein gleichfalls mit Hülfe von Essigsäureanhydrid erhaltenes Acetylderivat — *Acetylmonomethylamidoazobenzol*, $C_6H_5N=NC_6H_4N(CH_3, C_2H_3O)$ — krystallisirt aus verdünntem Alkohol in seideglänzenden, gelben, bei 139° schmelzenden Nadeln, die Salzsäure schwer, kochendes alkoholisches Kali leichter verseift. *Dimethylamidoazobenzol* (1), $C_6H_5N=NC_6H_4N(CH_3)_2$, läfst sich durch Einwirkung von Jodmethyl auf die monomethylirte Base und Behandeln seines zunächst entstehenden *Jodhydrats* mit heifsem, schwach ammoniakalischem Alkohol gewinnen. Es scheidet sich aus letzterem beim Erkalten in feinen, orangefarbigen, bei 117° schmelzenden Nadeln aus. *Azobenzoltrimethylammoniumjodid*, $C_6H_5N=NC_6H_4N(CH_3)_3J$, kann aus der vorigen Verbindung nicht durch einfaches Erwärmen mit Jodmethyl erzeugt werden, sondern es ist dazu zweistündiges Erhitzen in geschlossenem Glasrohre auf 100° erforderlich. Das Product krystallisirt aus heifsem Wasser in fleischfarbigen Blättchen vom Schmelzpunkt 173 bis 174°. Kochende Alkalilaugen eliminiren das Jod nicht. — *Benzylidenamidoazobenzol*, $C_6H_5N=NC_6H_4CH=NC_6H_5$, entsteht aus Amidoazobenzol und Benzaldehyd schon in der Kälte, indem sich die Base unter Wärmeentwicklung löst und bald darauf das Ganze zu einem braungelben Krystallbrei erstarrt. Aus verdünntem Alkohol

(1) JB. f. 1877, 505 (*Dimethylamidophenylazophenyl*).

krystallisirt es in orangefarbigen, bei 128° schmelzenden Blättchen. Salzsäure spaltet den Körper in der Hitze in salzs. Amidoazobenzol und Benzaldehyd. — *Dibromamidoazobenzol*, $C_{12}H_{9}N_{3}Br_{2}$, scheidet sich aus einer Lösung des Amidoazobenzols in bromhaltigem Alkohol in rothbraunen Nadeln aus, deren Farbe beim Umkrystallisiren aus schwach ammoniakhaltigem Alkohol in Hellgelb übergeht. Der bei 152° schmelzende Körper geht bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure in Anilin und p-Phenylendiamin über. — *Carbamidoazobenzol*, $CO(NHC_{6}H_{4}N=NC_{6}H_{5})_{2}$, entsteht neben salzs. Amidoazobenzol beim Versetzen einer wasserfreien Benzollösung von Amidoazobenzol mit 2 Thln. einer 20 procentigen Lösung von Kohlenstoffoxychlorid in Benzol. Das salzs. Amidoazobenzol scheidet sich gemengt mit einer gewissen Menge des Harnstoffs direct, der Rest des letzteren beim Verdunsten des Filtrates aus. Der Harnstoff ist in verdünntem Alkohol nicht löslich und krystallisirt aus siedendem Alkohol in mikroskopischen, bei 270° unter Zersetzung schmelzenden Blättchen, die schwer von Alkohol, leichter von Chloroform und Benzol aufgenommen werden. — Beim Kochen einer alkoholischen Lösung von Amidoazobenzol (10 g) mit Phenylsenföl (7 g) in alkoholischer Lösung entsteht ein gelber Brei, der in kochendem Alkohol nur partiell löslich ist. Aus der erkalteten Flüssigkeit scheiden sich mikroskopische, nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 179° schmelzende Blättchen von *Azobenzolmonophenylthioharnstoff*, $C_{6}H_{5}N=NC_{6}H_{4}NH-CS-NHC_{6}H_{5}$, aus. Der in heifsem Alkohol unlösliche Theil des Rohproductes ist in Schwefelkohlenstoff und Benzol fast nicht, in heifsem Chloroform, Xylol und Eisessig wenig löslich. Nach wiederholtem Auskochen mit absolutem Alkohol schmolz er bei 199° und besafs die Zusammensetzung des *Thiocarbamidoazobenzols*, $(C_{6}H_{5}N=NC_{6}H_{4}NH)_{2}CS$. Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper leicht, Wasser fällt daraus schwefels. Amidoazobenzol. Beim Erhitzen der Verbindung mit gelbem Quecksilberoxyd und absolutem Alkohol entsteht Carbamidoazobenzol, wodurch ihre Formel und ihr Name bestätigt wird.

E. Nölting und Baumann (1) erhielten aus *Amidoazobenzol* bei der Nitrirung in schwefelsaurer Lösung ein Isomeres des von Nölting und Binder (2) dargestellten *Mononitroamidoazobenzols*, $C_6H_4(NO_2)_{[4]}N_{[1]}=N_{[4]}C_6H_4(NH_2)_{[1]}$. Die Constitution dieses neuen Körpers ist noch festzustellen. Durch Methylirung des *Dimethylamidoazobenzols*, $C_6H_4(NH_2)_{[4]}N_{[1]}=N_{[4]}C_6H_4N_{[1]}(CH_3)_2$, erhielten Dieselben das *Dimethylanilinazylin* von Lippmann und Fleifsner (3).

E. Nölting und O. N. Witt (4) ist es gelungen, auch *(o-)Amidoazoverbindungen* der Benzolreihe darzustellen, in welchen die Amido- zur Azogruppe in Orthostellung sich befindet. Ueber die hierher gehörige Darstellung des *Amidoazo-p-toluols* wurde bereits im vorigen Jahre von Denselben (5) berichtet, doch wurden seither an diesem Verfahren einige Veränderungen angebracht, die hier Erwähnung finden sollen. Auf 1 Thl. Diazoamido-p-toluol werden jetzt 5 bis 6 Thle. p-Toluidin und auf 1 Mol. des Diazoamidokörpers 1 Mol. p-Toluidinchlorhydrat angewendet. Das Ganze wird 10 bis 12 Stunden auf dem Wasserbade bei 65° behandelt. Aus Essigäther, worin es in der Wärme sehr leicht löslich ist, krystallisirt das Amidoazo-p-toluol in schönen orangerothen, stark glänzenden Nadeln. Von den übrigen Amidoazokörpern unterscheidet sich das Amidoazo-p-toluol durch seine Salze, welche nicht roth bis violett wie diese, sondern in festem Zustand blafsgelb, in Lösung aber grün sind. *Monobenzoylamidoazo-p-toluol*, $C_{14}H_{14}(C_6H_5CO)N_3$, wird aus Alkohol in schönen, orangegelben, bei 135° schmelzenden Nadeln erhalten. Zur Darstellung der *Disulfosäure* trägt man das Chlorhydrat der Base in 5 Thle. rauchende Schwefelsäure mit 26 Proc. Anhydrid ein und erwärmt 2 Stunden auf dem Wasserbade. Das *Baryumsalz* verliert bei 110° 11,26 Proc. Wasser. Die Disulfosäure färbt etwas röther als das sog. Echtgelb. — Bei der Reduction geht das Amidoazo-p-toluol glatt in p-Toluidin und

(1) Bull. soc. chim. [2] 42, 335 (Ausz.). — (2) Dieser JB. S. 817. — (3) JB. f. 1883, 753. Dieser Körper kann unter dem Namen Tetramethylazylin doch wohl nur verstanden sein (B.). — (4) Ber. 1884, 77. — (5) JB. f. 1883, 787.

*o-Toluylendiamin* über, während keines der bekannten Amidoazoderivate der Benzolreihe in dieser Weise ein o-Diamin ergab. Die durch Reduction gewonnene farblose Lösung giebt mit Eisenchlorid eine intensiv violette Färbung. Ein p- oder m-Diamin enthält die Flüssigkeit nicht. Daſs die Reductionsflüssigkeit thatsächlich o-Toluylendiamin enthielt, ergab sich aus der Darstellung des *Aethenyltoluylendiamins* (1) (Schmelzpunkt 195°) aus derselben. Diese gelang durch Verdampfen der durch Schwefelwasserstoff entzinnten Lösung und Erhitzen des mit essigs. Natrium gemischten Rückstandes mit Essigsäureanhydrid. Neben der Aethenylbase entstand Acetparatoluid. Der Siedepunkt der Aethenylbase liegt bei 350°. Auf Grund dieser Befunde stellen Dieselben für das neue Amidoazo-p-toluol die *Constitutions*formel $(CH_3)_{[4]}C_6H_3(NH_2)_{[1]}N_{[2]}{=}N_{[1]}C_6H_4(CH_3)_{[5]}$ auf. — Auch *p-Ditolylamin* vermag sich analog dem p-Toluidin mit Diazokörpern zu Amidoazoverbindungen zu combiniren. — Erwärmt man Amidoazo-p-toluol längere Zeit mit salzs. p-Toluidin in p-Toluidinlösung auf 90 bis 100°, so entsteht das *Azophenin* (2) des *p-Toluidins*, $C_{48}H_{41}N_5$, welches aus Anilin oder p-Toluidin in granatrothen, flachen, bei sehr hoher Temperatur unter Zersetzung schmelzenden, mit rothvioletter Farbe in starker Schwefelsäure, nicht in Alkohol und Aether löslichen Nadeln krystallisirt. Mit Salzen primärer Basen liefert das Amidoazo-p-toluol Farbstoffe der *Indulinreihe*.

E. Nölting und Baumann (3) erhielten beim Sulfuriren des *Dimethylamidoazobenzols* (*Phenylazodimethylanilins*) mit 3 Thln. Schwefelsäure in Wasserbadtemperatur eine *Monosulfosäure* von der Constitution $C_6H_4(SO_3H)_{[4]}N_{[1]}{=}N_{[1]}C_6H_4N_{[4]}(CH_3)_2$, denn dieselbe lieferte bei der Reduction Sulfanilsäure und Dimethyl-p-phenylendiamin. Dieselbe Säure entsteht bei der Ein-

(1) Ladenburg, JB. f. 1875, 669. Ladenburg erhielt diese Base aus dem früher p-o-, von Ihm p-m- genannten Toluylendiamin. *(B.)*. — (2) In der JB. f. 1883, 789 von Witt und Thomas aufgestellten Bedeutung dieses Namens. — (3) Bull. soc. chim. [2] 42, 340 (Corresp.).

wirkung von *p-Diazobenzolmonosulfosäure* auf *Dimethylanilin*. — *p-Toluylazodimethylanilin (Dimethyl-p amidoazotoluyl)*, $C_6H_4(CH_3)_{[4]}N_{[1]}=N_{[1]}C_6H_4N_{[4]}(CH_3)_2$, liefert unter gleichen Bedingungen eine *Monosulfosäure*, die bei der Reduction neben Dimethyl-p-phenylendiamin die *Amidokresolmonosulfosäure* $C_6H_2(CH_3{}_{[1]}, NH_2{}_{[4]}, SO_3H_{[3]})$ ergiebt.

R. Henriques (1) stellte *secundäre Amidoazokörper* durch Einwirkung *primärer Amine* auf *aromatische Nitrosoamine dar* (2). Erhitzt man *Nitrosoäthyl-β-naphtylamin* (3) mit Anilin (je 1 Mol.) in Eisessiglösung, so tritt bei etwa 100° unter Rothfärbung eine lebhafte Reaction ein und die Flüssigkeit geräth ins Sieden. Erhält man sie darin einige Zeit, so krystallisirt beim Erkalten eine secundäre Amidoazoverbindung aus. Derselbe Körper entsteht glatt in saurer wässeriger Lösung aus *Diazobenzol* und *Aethyl-β-naphtylamin* (3), er ist also *Benzolazoäthyl-β-naphtylamin*, $C_{10}H_7N(C_2H_5)N=NC_6H_5$. Die rothen, bei 102 bis 103° schmelzenden Nadeln desselben sind in Wasser unlöslich und werden von Alkohol und anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln mit orangerother Farbe gelöst. Die blauvioletten *Salze*, die concentrirte Säuren erzeugen, werden durch Wasser zersetzt. Mit Nitrit ergiebt die Substanz in saurer Lösung ein aus Alkohol in rothen, bei 97° schmelzenden Krystallen erscheinendes *Nitrosoamin*, das keinen Farbstoffcharakter mehr besitzt. Wird dieses mit Anilin und Eisessig behandelt, so wird Benzolazoäthyl-β-naphtylamin regenerirt. Auch *o-* und *p-Toluidin* reagiren leicht mit *Aethyl-β-naphtylnitrosoamin*, unter Bildung bei 132° und 112 bis 113° schmelzender Verbindungen, die der mit Anilin erhaltenen zum Verwechseln ähnlich sind. *Amidoazobenzol* erzeugt mit dem Nitrosoamin *Azobenzolazoäthyl-β-naphtylamin*, $C_6H_5N=NC_6H_4N=NC_{10}H_6NH(C_2H_5)$, welches mit dem aus Diazobenzol und Aethyl-β-naphtylamin entstehenden identisch befunden wurde. Die kleinen, kirschrothen, bei 141 bis 142° schmelzenden Krystalle lösen sich in starker Schwefelsäure mit

(1) Ber. 1884, 2668. — (2) Vgl. Witt, JB. f. 1877, 488. — (3) Vgl. Henriques, diesen JB. S. 790.

tief blauer Farbe. Mit Diaminen verläuft die Reaction anscheinend nicht so einfach. *p-Phenylendiamin* giebt mit dem Nitrosoamin keine Farbenreaction; *m-Phenylen-* und *m-Toluylendiamin* erzeugen braunrothe Farbstoffe, doch konnte aus diesen seither kein einheitlicher Körper erhalten werden. *Methylamin* und *Phenylhydrazin* reagiren nicht mit Nitrosoäthyl-β-naphtylamin, ebensowenig *Aminsulfosäuren*. — Analog dem Nitrosoäthyl-β-naphtylamin reagirt *Nitrosophenyl-β-naphtylamin* auf Anilin, nur wird dabei, namentlich in sehr concentrirter Eisessiglösung, auch Phenyl-β-naphtylamin (1) zurückgebildet. Das entstehende *Benzolazophenyl-β-naphtylamin*, $C_{22}H_{17}N_3$, bildet dunkelrothe, metallglänzende, bei 128 bis 129° schmelzende Nadeln von ähnlichen Farbenreactionen wie das Benzolazoäthyl-β-naphtylamin. — Bei vielen anderen Nitrosaminen ist die Rückbildung ihres Amines die Hauptreaction ihrer Einwirkung auf Anilin. *Nitrosoäthyl-α-naphtylamin* liefert mit Anilin sehr leicht schmierige Producte, ferner Amidoazobenzol, Aethyl-α-naphtylamin und *Benzolazoäthyl-α-naphtylamin*, $C_{18}H_{17}N_3$, welches nur schwer rein zu erhalten ist. Letzterer Körper bildet grofse, bei 58 bis 59° schmelzende rothe Krystalle. Seine *Salze* mit Säuren werden durch Wasser nur schwer zersetzt und sind leicht in violetten Nadeln zu erhalten. Concentrirte Schwefelsäure löst die Base mit blauvioletter Farbe. — Um bei der Reaction von Anilin auf *Nitrosodiphenylamin* (2) die Bildung von Schmieren zu vermeiden, arbeitet man in recht verdünnter Eisessig- oder besser in Alkohollösung bei Gegenwart von Chlorzink. Es entstehen dann auch kleine Mengen *Phenylamidoazobenzol*, doch ist das Hauptproduct Diphenylamin. — Die Reaction von Anilin mit *Nitrosomonomethylanilin* verläuft ebenso. — Die *Nitrosoverbindungen* des *Carbazols* und des *Tetrahydrochinolins* spalten mit Anilin fast ohne Farbstoffbildung glatt die Nitrosogruppe ab und regeneriren das Amin.

(1) JB. f. 1880, 559, 622. — (2) JB. f. 1877, 488.

O. Wallach und A. Köllicker (1) fanden, daſs starke wässerige Salzsäure bei 100°, ebenso wie Essigsäure (2), das *salzs. p-Amidoazobenzol* in einen indulinartigen *Farbstoff* überzuführen vermag. Zur Ausführung der Reaction kocht man 10 Thle. reines salzs. Amidoazobenzol mit 100 Thln. Salzsäure vom spec. Gewicht 1,12 und leitet nach einigen Stunden durch die bräunlichrothe Flüssigkeit einen Dampfstrom. Das Destillat giebt an Aether ein Gemisch gechlorter Hydrochinone ab, das beim Sublimiren weiſse, schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkalilaugen lösliche Nadeln liefert. Die rückständige Lösung wurde fast zur Trockne verdampft und der Rückstand mit starker Salzsäure behandelt, wobei ein Theil sich löste und eine krystallinische Substanz hinterblieb. Die Lösung enthielt viel Anilin und auch Ammoniak. Der Rückstand war im Wesentlichen *p-Phenylendiamin*chlorhydrat. Dieselben nehmen an, daſs die Salzsäure auf das Amidoazobenzol wie freier Wasserstoff und freies Chlor einwirkt. Ersterer reducirt das Amidoazobenzol zu Anilin und p-Phenylendiamin, das Chlor oxydirt das letztere theilweise zu Chinon, welches durch Salzsäure in Chlorhydrochinon verwandelt wird. Das letztere geht durch Oxydation in Chlorchinon und dieses durch Salzsäure in mehrfach gechlortes Hydrochinon über. Die Entstehung von Farbstoffen bei dieser Reaction kann man durch Zusatz einer kleinen Menge Quecksilber fast ganz verhindern. — Das *Phenolazo-p-amidotoluol*, $C_6H_3(CH_3, NH_2)N_2C_6H_4(OH)$, liefert beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 100° im Wesentlichen Toluylendiamin und p-Amidophenol, unter gleichzeitiger Bildung gechlorter Hydrochinone. — Die *Indulin*bildung aus Amidoazobenzol unter dem Einflusse von Salzsäure sehen Dieselben als einen secundären Procefs an.

Beim Einleiten salpetriger Säure in eine wässerige Lösung von *m-Diamidobenzoësäure* fällt nach Mittheilung von P. Grieſs (3) *Triamidoazobenzoësäure*, $C_6H_3{\equiv}[-COOH, -NH_2, -N{=}NC_6H_2(COOH)(NH_2)_2]$, als rother Niederschlag aus. Die Reaction

(1) Ber. 1884, 395. — (2) JB. f. 1882, 596. — (3) Ber. 1884, 606 (1).

verläuft nach der Gleichung : $2\,C_6H_3(COOH)(NH_2)_2 + NO_2H = C_6H_3{\equiv}[-COOH, -NH_2, -N{=}NC_6H_3(COOH)(NH_2)_2] + H_2O$.

O. N. Witt (1) beobachtete beim Erhitzen von *Phenylamidoazobenzol* (2) mit salzs. Anilin mit oder ohne Anilinzusatz *Indulin*bildung, aber weder das Auftreten von Ammoniak oder Ammoniumsalzen, noch auch das von complicirten Nebenproducten, wie solche bei der Indulinbildung aus Amidoazobenzol entstehen (3). Das *Anilinsalz* der *Phenylamidoazobenzolmonosulfosäure*, der Säure des *Tropaeolins O O* (3), giebt beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin glatt Indulin und Sulfanilsäure. Hierbei findet eine Sprengung der Azogruppe und Reduction derselben statt. Der dazu erforderliche Wasserstoff stammt aus dem Anilin, dessen Rest dann mit dem bei der Reduction der Azoverbindung entstehenden Amidodiphenylamin (Phenyl-p-phenylendiamin) Indulin bildet. Es besteht somit eine Analogie in der Bildung der Induline mit der der Farbstoffe der Toluylenblau- (4) und der Saffraninreihe (5), insofern als ein Monoamin mit einem p-Diamin unter Wasserstoffentziehung zusammentritt. — Die höheren *Homologen* des Phenylamidoazobenzols verhalten sich diesem analog bei der Indulinbildung. Das aus Diazo-p-toluol und Diphenylamin entstehende Homologe stellt gelbe, bei 109 bis 110° schmelzende Blätter vor, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe lösen. Das Homologe aus dem Diazoderivate des (1, 2, 4) *m-Xylidins* bildet goldglänzende, bei 142 bis 143° schmelzende, in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe lösliche Schuppen. Die durch Ersatz des Diphenylamins durch andere secundäre aromatische Amine entstehenden Amidoazokörper geben ebenfalls mit den Salzen primärer Basen glatt indulinartige Farbstoffe. Wenn bei der Bildung von Indulinen Ammoniak auftritt, so folgert Witt, daſs die eigentliche Indulinbildung von einem Phenylirungsprocesse begleitet ist.

(1) Ber. 1884, 74. — (2) JB. f. 1879, 468. — (3) Vgl. JB. f. 1883, 768 ff. und diesen JB. S. 842. — (4) JB. f. 1879, 1174. — (5) JB. f. 1880, 581 ; f. 1883, 720.

B. Lach (1) studirte das Verhalten mehrerer *Aldoxime* gegen Säurechloride und -anhydride (2). Bei der Einwirkung von *Essigsäureanhydrid* auf *Benzaldoxim* und späterer Destillation ergab sich *Benzonitril*. Das von Demselben (3) früher bei der Einwirkung von Acetanhydrid auf *Salicylaldoxim* erhaltene Oel vom Siedepunkte 252° erwies sich als *Acetyl-o-oxybenzonitril*, $C_6H_4(OC_2H_3O)_{[1]}CN_{[2]}$. Aus *p-Oxybenzaldoxim* entstand auf analoge Weise *Acetyl-p-oxybenzonitril*, $C_6H_4(OC_2H_3O)_{[1]}$ $-CN_{[4]}$, ein bei 265 bis 266° siedender und in weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 57° krystallisirender Körper. *Oenanthaldoxim* (4) ergab bei gleicher Behandlung und nachfolgender Rectification *Oenanthonitril*, $C_6H_{13}CN$ (5). *Glyoxim* (6), $(-CH=NOH)_2$, lieferte beim Erhitzen mit 2 Mol. Essigsäureanhydrid neben bedeutenden Mengen Cyan *Diacetylglyoxim*, $(-CH=N-O-C_2H_3O)_2$, das nach dem Umkrystallisiren aus Aether bei 120° schmolz. Bei längerem Kochen mit Acetanhydrid wird dieser Körper völlig in Essigsäure und Cyan zersetzt. In der Mehrzahl der Fälle führt demnach Acetanhydrid die Aldoxime in Nitrile über; treten Acetäther auf, so sind diese wohl als Zwischenproducte aufzufassen.

E. Spiegler (7) bereitete Derivate des *Diphenylacetoxims* (8). Zur Darstellung der letzteren löste Er 20 g Benzophenon (Schmelzp. 48°) in Alkohol, setzte eine wässerige Lösung von überschüssigem salzs. Hydroxylamin, kohlens. Natrium und soviel Alkohol zu, bis eine klare Lösung resultirte und erwärmte 8 Tage lang auf dem Wasserbade. Nach Verjagen des Alkohols erstarrte das Ganze in der Kälte zu einem Krystallbrei, der beim Abpressen sofort das gewünschte Product in ganz reinem Zustande als schneeweifse, nadelförmige, lebhaft diamantglänzende Krystalle lieferte. Behufs Darstellung des Methyl-,

(1) Ber. 1884, 1571. — (2) Vgl. Gabriel und Meyer, JB. f. 1881, 784 (Nitrosomethylnitrobenzol = Nitrobenzaldoxim gegen Acetanhydrid); Westenberger, JB. f. 1883, 685 (Terephtalaldoxim gegen Acetylchlorid). — (3) JB. f. 1883, 1026. — (4) JB. f. 1883, 684. — (5) JB. f. 1877, 721. — (6) JB. f. 1883, 989. — (7) Monatsh. Chem. 5, 203; Ber. 1884, 810. — (8) Janny, JB. f. 1882, 758.

Aethyl- und Benzyläthers setzt man der alkoholischen Lösung des Acetoxims etwas weniger als die berechnete Menge Natriumalkoholat und dann einen kleinen Ueberschufs der Halogenalkyle zu, kocht mehrere Stunden am Rückflufskühler, verjagt den Alkohol, fügt Wasser und wenige Tropfen Natronlauge (um etwa unverändertes Acetoxim zu lösen) bei und schüttelt mit Aether aus. *Diphenylacetoxim-Methyläther*, $C_6H_5C\equiv[=NO(CH_3), -C_6H_5]$, bildet schöne, blafsgelbe, bei 92° schmelzende Krystalle. Der *Aethyläther*, $C_{15}H_{15}ON$, wurde als gelbes, scharf bitter schmeckendes, unangenehm riechendes, nicht krystallisirendes Oel gewonnen, das bei 276 bis 279° unter partieller Zersetzung siedete. Der *Benzyläther*, $C_6H_5C\equiv[=NO(C_7H_7), -C_6H_5]$, bildet schöne weifse, bei 55 bis 56° schmelzende Krystalle. *Diphenylacetoxim-Acetyläther (Acetyldiphenylacetoxim)*, $C_6H_5C\equiv[=NO(C_2H_3O), -C_6H_5]$, entsteht bei etwa dreistündigem Erhitzen des Diphenylacetoxims (3 g) mit Acetylchlorid (2 g) auf dem Wasserbade. Nach Verjagen des unzersetzten Acetylchlorids löst man das rückständige Oel in Aether, schüttelt diesen mit etwas Natronlauge und läfst verdunsten. Es hinterbleiben weifse, schwer in Alkohol, Aether und Ligroïn, leicht in Chloroform lösliche und nach dem Umkrystallisiren aus letzterem bei 55° schmelzende Krystalle. — *Salze. Diphenylacetoxim*, $C_6H_5C\equiv[=NOH, -C_6H_5].HCl$, fällt beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in eine Lösung von Diphenylacetoxim in wasserfreiem Aether aus. Nach dem Trocknen bildet es ein weifses, krystallinisches, sehr unbeständiges und schon an der Luft leicht Salzsäure abspaltendes Pulver. Das *Natriumsalz*, $C_6H_5C\equiv[=NONa, -C_6H_5]$, des Diphenylacetoxims entsteht bei Zusatz von Natriumalkoholat zur ätherischen Lösung des Acetoxims und fällt beim Verdunsten des Aethers als weifses krystallinisches Pulver aus.

G. Schultz (1) hat Seine (2) Untersuchungen über die molekulare Umlagerung von *Hydrazoverbindungen* in *Diphenylbasen* weiter fortgeführt und ausführlich mitgetheilt. *Acetyl-*

(1) Ber. 1884, 463. — (2) JB. f. 1882, 603.

*amidoazobenzol*, $C_6H_5N_2C_6H_4NH(C_2H_3O)$ (1), erhält man durch Reaction von Essigsäureanhydrid auf Amidoazobenzol. Beim Erkalten der entstandenen Lösung krystallisirt das Product als gelbe, seideglänzende, strahlige Masse aus. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schmilzt es bei 141°. Behufs der Reduction löst man die Verbindung in Alkohol, versetzt mit Ammoniak und leitet Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein. Aus der farblos gewordenen Lösung fällt Wasser eine weiße krystallinische Masse, welche aus verdünntem Alkohol in schwach gelblichen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 146° (unter Zersetzung) krystallisirt. Es ist *Acetylamidohydroazobenzol* entstanden, welches sich in Alkohol und Aether leicht löst und beim Stehen seiner Lösung an der Luft allmählich wieder in die Azoverbindung übergeht. Concentrirte Salzsäure führt die Verbindung in einen blauen Körper über. Zinnchlorür zersetzt die Base unter Abspaltung von Essigsäure, indem Anilin und p-Phenylendiamin entstehen. Um das *p-Dichlorazobenzol* (1) in eine Diphenylbase überzuführen, übergießt man es mit einigen Tropfen Schwefelsäure, mit Alkohol und Zinnchlorürlösung. Nach mehreren Tagen ist Alles gelöst und Wasser erzeugt in der Flüssigkeit keinen Niederschlag. Um die neue Base zu isoliren, fällt man das Zinn mit Natronlauge aus, verdampft das Filtrat, nimmt den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure auf, fällt die Lösung mit Ammoniak, behandelt abermals mit Schwefelsäure und zersetzt das aus der rothen Lösung in Blättchen erscheinende reine *schwefels. Salz* der Base in wässeriger Lösung mit Alkalilauge. Die Base stellt so gewonnen einen flockigen, schwach violetten Niederschlag vor, der aus verdünntem Alkohol in glänzenden, dem Benzidin ähnlichen Blättchen vom Schmelzpunkt 60° krystallisirt. Concentrirte Schwefelsäure löst mit violetter Farbe, Eisenchlorid ruft eine blutrothe, Chlorkalk eine gelbe Färbung hervor. Das *Sulfat* ist in heißem Alkohol nicht, in reinem Wasser sehr schwer, in saurem etwas leichter löslich. — *m-Dichlorazobenzol* geht

(1) JB. f. 1882, 603.

beim Behandeln mit Zinnchlorür in der Kälte glatt in *Dichlordiamidodiphenyl* (1) vom Schmelzpunkt 163° über. *m-Dichloroxyazobenzol* (2) löst sich in Natronlauge sehr leicht auf. Aus dem Rohproduct bei seiner Darstellung zieht man es behufs der Reinigung mit Barytwasser aus, sodann fällt man es mit Salzsäure in der Siedehitze, löst es in heißem Alkohol und setzt Wasser bis zur bleibenden Trübung zu. Nach öfterer Wiederholung dieser Reinigungsmethode schmelzen die braunen Blättchen der Verbindung bei 114 bis 115°. Ihre Zusammensetzung ist $C_{12}H_8N_2Cl_2O$. — *p-Dibromazobenzol*, $C_6H_4(Br)_{[4]}N_{[1]}=N_{[1]}(Br)_{[4]}C_6H_4$, stellt man am besten durch Erwärmen von p-Bromnitrobenzol mit Zinkstaub und Alkali in alkoholischer Lösung dar. Von gleichzeitig in geringer Menge entstehendem Dibromazoxybenzol und Dibromhydrazobenzol läßt es sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol trennen. Die gelbbraunen bis goldgelben Nadeln desselben schmelzen bei 205°. Bei mehrtägigem Stehen mit Alkohol, Zinnchlorür und Schwefelsäure geht der Körper in ein *Dibromdiamidodiphenyl*, $C_{12}H_{10}N_2Br_2$, über, nebenher entsteht p-Bromanilin in bedeutender Menge. Nach Abtreiben des letzteren mit Wasserdampf krystallisirt jenes aus Alkohol in schwach röthlichen kleinen Schuppen vom Schmelzpunkt 108° (corr.). Absoluter Alkohol und verdünnte Säuren lösen es leicht. Bei Einwirkung von salpetriger Säure auf diese Base in Gegenwart von Alkohol entsteht eine *Azimidoverbindung*, $C_{12}H_7N_3Br_2$, die in Alkohol schwer, in kaltem Eisessig leichter, in heißem sehr leicht löslich ist und aus letzterem in glänzenden braunvioletten, bei 208° schmelzenden, bei sehr vorsichtigem Erhitzen in höherer Temperatur sublimirenden Nadeln krystallisirt. Bei schnellerem Erhitzen verpufft der Körper. — *Benzolazo-p-toluol*, $C_6H_4(CH_3)_{[4]}N_{[1]}=NC_6H_5$, erhält man durch Substitution der Amidogruppe im *Amidobenzolazo-p-toluol*, $C_6H_4(CH_3)_{[4]}N_{[1]}=N_{[1]}(NH_2)_{[4]}C_6H_4$, (aus p-Diazotolulol und Anilin) durch Wasserstoff. Man löst zu dem Behufe

(1) Laubenheimer, JB. f. 1875, 698. — (2) Vgl. Schultz, JB. f. 1882, 603.

diesen Körper in Alkohol und giefst allmählich in eine Lösung von salpetriger Säure in Alkohol. Nach zwölf Stunden erwärmt man langsam, destillirt den Alkohol ab, versetzt den Rückstand mit Wasser und Natronlauge und destillirt mit Wasserdampf. Das übergehende zum Theil erstarrende Product wird nach dem Absaugen umkrystallisirt, wobei es orangerothe, bei 63° (corr.) schmelzende, in Alkohol sehr leicht lösliche Blättchen liefert. Das Benzolazo-p-toluol ergiebt bei Behandlung mit Zinnchlorür und Schwefelsäure neben einem bei 116° schmelzenden, in Nadeln krystallisirenden, mit Wasserdampf flüchtigen Körper viel Anilin und p-Toluidin. Eine aufserdem in kleiner Menge entstehende, mit Wasserdampf nicht flüchtige Base liefs sich nicht in reinem Zustande gewinnen. — *o-Azotoluol,* aus o-Nitrotoluol mit Zinkstaub und Natronlauge dargestellt, krystallisirt aus Alkohol oder Aether in dunkelrothen, bei 55° schmelzenden Krystallen, deren krystallographische Untersuchung Fock ausführte. Das System ist das monosymmetrische, a : b : c = 2,2254 : 1 : 1,7077; $\beta$ = 78°56′. Von Formen wurden beobachtet : 0P (001), 4P∞ ($\bar{4}$01, — P (111) und + P ($\bar{1}$11). Die Krystalle sind dunkelrothbraun, tafelförmig nach der Base. Das daraus entstehende *o-Hydroazotoluol* schmilzt bei 146°. Zur Darstellung des *o-Tolidins* (1) erwärmt man das o-Hydroazotoluol mit Salzsäure oder behandelt das o-Azotoluol in der Wärme mit Zinnchlorür in alkoholischer Lösung. Aus den Lösungen ihrer Salze fällt Alkali die Base in perlmutterglänzenden, bei 112° schmelzenden Blättchen, die Alkohol und Aether leicht, Wasser schwer löst. Das *schwefels. Salz* ist in Wasser schwer, in Alkohol noch schwerer löslich. Das *Chlorhydrat* bildet röthliche, in Wasser ziemlich schwer lösliche Blättchen. Die *Acetylverbindung* löst sich schwer in Alkohol, leichter in Eisessig. Bei 306° (corrigirt 315°) schmilzt sie und sublimirt in höherer Temperatur. Die durch Einwirkung von Zinnchlorür auf eine alkoholische o-Azotoluol-

(1) Vgl. Schultz, JB. f. 1882, 604.

lösung resultirende Flüssigkeit liefert nach Abdestilliren des Alkohols auf Wasserzusatz ein braunes Oel, welches mit Wasserdampf leicht übergeht und in der Vorlage zu einer festen gelblichen Masse erstarrt. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt diese in stickstoffhaltigen feinen langen, bei 59° schmelzenden Nadeln. Vielleicht liegt eine Art Carbazol vor. Salpetrige Säure verwandelt das o-Tolidin in Alkohollösung in ein gelbes stickstoffhaltiges, in Alkohol schwer lösliches, nach dem Krystallisiren aus Eisessig goldgelbe, bei 287° schmelzende Nadeln bildendes Product. Die alkoholischen Mutterlaugen enthalten eine stickstofffreie, sauerstoffhaltige Substanz und einen Kohlenwasserstoff. Jene löst sich schwer in kaltem, leicht in heifsem Alkohol und krystallisirt in schillernden, weifsen, bei 156° schmelzenden Blättchen. Die Zusammensetzung ist die eines *Diäthylditolyläthers*, $(C_2H_5OC_7H_6)_2$. Jener Kohlenwasserstoff ist ein hellgelbes, bei 280 bis 281° siedendes Oel. Schultz hält ihn für ein *Ditolyl* (1). Bei der Oxydation mit Chromsäure (berechnete Mengen) in Eisessiglösung entsteht eine bei 193° schmelzende Säure, wahrscheinlich eine *Diphenyldicarbonsäure*. Ihr *Baryumsalz* ist in Wasser schwer löslich. Beim Kochen des Perbromids aus o-Tolidin mit Alkohol entsteht neben obigem Ditolyldiäthyläther ein Bromid, das bei der Oxydation in die bei 205° schmelzende Brom-m-toluylsäure übergeht. Das *Amidoazotoluol*, $C_6H_4(CH_3)_{[2]}N_{[1]}{=}N_{[1]}(CH_3)_{[3]}(NH_2)_{[4]}C_6H_3$, aus o-Toluidin (vergl. Schultz a. a. O.) erscheint aus Benzol in dunkelen Krystallen mit schwarzblauem Flächenschimmer, die bei 100° schmelzen. Fock fand dieselben monosymmetrisch, hemimorph, $a : b : c = 1{,}0416 : 1 : 1{,}3268$, $\beta = 89°47'$. Folgende Flächen ergaben sich : $\infty P$ (110), $-P\infty$ (101) und $+ {}^1/_2 P\infty$ (102). Die Krystalle sind meistens etwas verzerrt, die Prismenflächen gekrümmt. Das durch Erwärmen der Base mit Essigsäureanhydrid entstehende *Acetylderivat* krystallisirt aus Alkohol, worin es sich leicht löst, in feinen zarten, ziegelrothen, bei 185° schmelzenden Nadeln. Aus dem Amidoazo-

(1) Vgl. Schultz, JB. f. 1882, 604.

toluol erhält man das *unsymmetrische Azotoluol* (vergl. Schultz a. a. O.) oder *o-Toluolazo-m-toluol*, $C_6H_4(CH_3)_{[2]}N_{[1]}=N_{[1]}(CH_3)_{[3]}C_6H_4$, durch Uebergiefsen des ersteren unter anfänglichem Kühlen durch Eis mit einer alkoholischen Lösung von salpetriger Säure, wobei nur langsame Stickstoffentwicklung stattfinden darf. Nach Beendigung derselben destillirt man den Alkohol ab, giefst das zurückbleibende tiefrothe Oel in Wasser, destillirt unter Zusatz von Natronlauge mit Wasserdampf, löst das übergegangene rothe Oel in Aether, schüttelt diese Lösung mit verdünnter Salzsäure, um die rothe Farbe zu entfernen, wäscht mit Wasser und läfst verdunsten. Das unsymmetrische Azotoluol bildet ein rothes, ziemlich leichtflüssiges Oel, das mit Wasserdampf schwerer destillirt als o-Azotoluol. Bei der Destillation für sich zersetzt es sich. Alkohol und Aether lösen es leicht auf. Das daraus mit Zinnchlorür und Alkohol erhältliche *o-m-Tolidin* liefert ein *Chlorhydrat*, $C_{12}H_6(CH_3)_2(NH_2)_2 . 2HCl$, das in Wasser leicht löslich ist und daraus in seideglänzenden Nadeln krystallisirt. Das *Sulfat* stellt in Wasser sehr schwer lösliche Blättchen vor. Die freie Base war nicht krystallisirt zu erhalten. Bei der Behandlung mit salpetriger Säure und Alkohol, wobei die Stickstoffentwicklung nicht zu heftig werden darf, entsteht ein *Ditolyl* (vergl. Schultz a. a. O.), das durch Abdestilliren des Alkohols und Uebertreiben des Oels mit Wasserdampf als schwach gelbliches, in Alkohol und Aether leicht lösliches Oel vom Siedepunkte 270° gewonnen wird. — *p-Azotoluol* läfst sich am besten durch Kochen einer Lösung von p-Nitrotoluol in Alkohol mit Aetznatron und Zinkstaub bereiten. Zur Darstellung des *p-Tolidins* übergiefst man 10 g p-Azotoluol mit 100 g Alkohol, fügt 100 ccm stark saure Zinnchlorürlösung (200 g Zinn in 1 Liter concentrirter Salzsäure) und etwas Schwefelsäure hinzu. Nach 8 bis 14 Tagen wird filtrirt, das Filtrat mit Natronlauge ausgefällt, aufgekocht, wieder filtrirt und krystallisiren lassen. Es resultiren farblose silberglänzende Blättchen. Mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung giebt dieses Tolidin ein *Ditolyl*, das nach dem Destilliren mit Wasserdampf und Krystallisiren aus Alkohol feine, bei 91° schmel-

zende Nadeln oder Blättchen bildet. Aether und Alkohol lösen es leicht, Wasser nimmt es nicht auf. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure liefert es eine bei 273° schmelzende, in Wasser unlösliche Säure. — *o-Azoäthylbenzol*, $C_{16}H_{18}N_2$ (1), stellt man durch Lösen von o-Nitroäthylbenzol (50 g) in einer Lösung von Aetzkali (50 g) in Alkohol (200 g) und allmählichen Zusatz von Zinkstaub (60 g) dar. Man kocht 5 bis 6 Stunden lang, filtrirt heifs, destillirt den Alkohol ab, giefst den dunkelrothen Rückstand in Wasser, extrahirt das Ganze mit Aether, schüttelt diesen mit verdünnter Salzsäure aus und verdunstet ihn alsdann. Die resultirenden langen dunkelrothen Nadeln reinigt man durch Umkrystallisiren aus Alkohol, wobei lange, dicke, rothe, bei 46,5° (corr.) schmelzende Prismen sich ergeben, deren Flächen oft stark gekrümmt sind. Nach Grünling krystallisirt der Körper tetragonal, a : c = 1 : 0,3455. Die Formen $\infty P \infty$, $\infty P$ und P wurden beobachtet. Die Krystalle sind dunkelroth, nach der Axe c stark verlängert, und enthalten zahlreiche Flüssigkeitseinschlüsse. Beim Erwärmen mit Alkohol und stark saurer Zinnchlorürlösung liefert das o-Azoäthylbenzol *Diamidodiäthyldiphenyl* (vergl. Schultz a. a. O.). Man kocht die Flüssigkeit zuletzt kurze Zeit, bis ihre rothe Farbe in Gelb übergegangen ist, destillirt den Alkohol ab, setzt Wasser zu, fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff aus, dampft das Filtrat ein, übersättigt mit Natronlauge und destillirt, bis keine Oeltropfen (Amidoäthylbenzol) mehr übergehen. Aus der filtrirten rückständigen Lösung erhält man die Diphenylbase durch Ausschütteln mit Aether, Lösen von dessen Verdunstungsrückstand in Alkohol und Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zur noch heifsen Flüssigkeit in Form ihres schwer löslichen Sulfats. Setzt man aufser Zinnchlorür und Alkohol auch noch Schwefelsäure zu, so geht obige Umlagerung schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich. Das *schwefels. Salz*, $C_{12}H_6(C_2H_5)_2(NH_2)_2 . H_2SO_4$, löst sich schwer in kaltem Wasser, etwas leichter in kaltem Alkohol und

(1) Schultz, a. a. O.

krystallisirt aus Wasser in glänzenden Nadeln. Die Base selbst krystallisirt nicht. Ihr *Acetylderivat*, $[(C_2H_5)C_6H_3(NHC_2H_3O)]_2$, schmilzt bei 307° und sublimirt fast gleichzeitig in weifsen Nadeln. Selbst heifser Alkohol löst es schwer, Eisessig leichter. Aus letzterem krystallisirt es beim Erkalten in glänzenden Nadeln. Ein Kohlenwasserstoff wurde aus dem Diamidodiäthyldiphenyl nicht erhalten, sondern als Hauptproduct ein gelber stickstoffhaltiger Körper. Aufserdem entstand ein mit Wasserdampf flüchtiger *Aethyläther*, $C_{12}H_6(C_2H_5)_2(OC_2H_5)_2$, der bei 120° (corr.) schmolz, in heifsem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich war und in glänzenden weifsen Blättchen krystallisirte. Gegen Basen und Säuren erwies er sich indifferent. Die Mutterlaugen vom Aether enthielten wenig öligen Kohlenwasserstoff, der bei der Oxydation Isophtalsäure gab. — *p-Azoäthylbenzol*, $C_6H_4(C_2H_5)_{[4]}N_{[1]}=N_{[1]}(C_2H_5)_{[4]}C_6H_4$, läfst sich aus p-Nitroäthylbenzol durch Erwärmen mit Zinkstaub und Aetzkali darstellen und durch Destillation reinigen. Aus Alkohol, in dem es ziemlich leicht löslich ist, krystallisirt es in orangerothen Blättchen oder dicken Prismen vom Schmelzpunkt 63° (corrigirt). Ueber 340° siedet es und verwandelt sich in einen rothen Dampf. Die daraus mit Zinnchlorür und Schwefelsäure in der Kälte neben p-Amidoäthylbenzol entstehende *Diphenylbase* kann von jenem durch Wasserdampf getrennt werden. Das *Chlorhydrat* der Diphenylbase scheidet sich in weifsen, schwammartigen, amorphen Massen aus, das *Sulfat*, $C_{16}H_{20}N_2 . H_2SO_4$, krystallisirt aus concentrirter Lösung. Das letztere färbt sich in Lösung an der Luft in Folge von Oxydation rasch dunkel. Die Base selbst färbte sich desgleichen bald dunkel und war nicht rein zu erhalten. Auch die *Acetylverbindung* war nicht in gut charakterisirtem Zustande zu gewinnen. — *m-Azoxylol*, $C_{16}H_{18}N_2$, entsteht durch Reduction von Nitroxylol aus reinem m-Xylol mit Zinkstaub und Alkali nur in der Ausbeute von 5 bis 6 Proc. der theoretischen. Es löst sich schwer in kaltem, leichter in heifsem Alkohol und krystallisirt in ziegelrothen, bei 126° (corrigirt) schmelzenden Nadeln. Bei einem Versuche, dasselbe in die *Diphenylbase* zu verwan-

deln, entstand hauptsächlich Xylidin und nur eine geringe Menge einer anderen Base, die nicht rein darzustellen war. — Da die Darstellung des *Azomesitylens*, $C_{18}H_{22}N_2$, aus *Nitromesitylen* (1) nicht gelingt, so stellte Schultz dasselbe aus *Mesidin* durch Oxydation mit Ferricyankalium dar, indem Er salzs. Mesidin (5 g) in Wasser löste und in der Kälte langsam eine Lösung von Kaliumhydrat (10 g) und Ferricyankalium (40 bis 50 g) in Wasser hinzusetzte. Das ausfallende Oel erstarrt nach einiger Zeit und liefert beim Krystallisiren aus Alkohol 25 bis 30 Proc. der theoretischen Menge an reinem Azomesitylen in dünnen, bei 75° (corrigirt) schmelzenden Nadeln, deren Farbe zwischen der des o-Azoäthylbenzols und des Azoxylols liegt. Es löst sich ziemlich schwer in kaltem, leichter in heifsem Alkohol. Eine *Diphenylbase* liefs sich daraus in keiner Weise gewinnen. — *Amidoazonaphtalin* vom Schmelzpunkt 183° (corrigirt) ergab kein *Azonaphtalin*. Auch das *Nitronaphtalin* und das bei 88,5° (corrigirt) schmelzende *Nitrochinolin* aus synthetischem Chinolin ergaben bei der Behandlung mit Natriumamalgam oder Zinkstaub und Alkali keine *Azoverbindungen*, sondern nur schwarze, in Alkohol und Ligroïn unlösliche Harze.

Im Anschlufs an obige Untersuchungen theilte Derselbe (1) auch eine Vorschrift zur Darstellung von *Mononitromesitylen* mit. Man löst dazu *Mesitylen* (1 Thl.) in Eisessig (4 Thln.), setzt rauchende Salpetersäure (1 Thl.) hinzu und kocht 1 bis $1^1/_2$ Stunden lang. Sodann fällt man mit Wasser, destillirt das Oel mit Natronlauge und Wasserdampf und krystallisirt das beim Erkalten erstarrende Destillat aus Alkohol um. Bei schlecht verlaufener Reaction bleibt das Destillat in Folge von Mesitylengehalt flüssig. Man destillirt dasselbe alsdann, fractionirt und krystallisirt den oberhalb 200° übergehenden Antheil aus Alkohol um. Die Ausbeute erreicht 50 Proc. Aus Alkohol erscheint der Körper in dickprismatischen Krystallen von der Länge des Gefäfses.

(1) Ber. 1884, 477.

D. Stern (1) untersuchte das Verhalten des *Hydroazobenzols* gegen die Chloride und Anhydride einiger organischer Säuren. Benzoylchlorid erzeugt in der Wärme eine dunkele, in Wasser unlösliche, in Alkohol unter Hinterlassung eines weifsen krystallinischen Körpers theilweise lösliche Masse. Jener ist unlöslich in Alkohol, Aether, Säuren, Alkalien, Anilin und Chloroform. Aus kochendem Nitrobenzol krystallisirt er bei langsamem Abkühlen in schönen farblosen, zu perlmutterglänzenden Blättchen vereinigten Nadeln, die bei sehr hoher Temperatur schmelzen und unzersetzt sublimiren. Der Körper ist *Dibenzoylbenzidin*, $(C_6H_4NHC_7H_5O)_2$. Dasselbe Product entsteht durch Digestion von *Benzidin* mit Benzoylchlorid im geschlossenen Rohre bei 100°. Das aus Hydroazobenzol mit Hülfe von Ameisensäure entstehende *Diformylbenzidin*, $(C_6H_4NHCHO)_2$, hat ganz ähnliche Eigenschaften wie die vorige Verbindung. Es schmilzt bei sehr hoher Temperatur, sublimirt unzersetzt und ist in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich. Aus siedendem Nitrobenzol erscheint es als graues krystallinisches Pulver. Dieselbe Verbindung entsteht durch Einwirkung von Ameisensäure auf Benzidin. Bei Reaction von Hydroazobenzol mit Essigsäureanhydrid in der Kälte entsteht unter Wärmeentwickelung ein krystallinisches, aus Alkohol in weifsen Nadeln krystallisirendes Product, das *Monoacetylhydroazobenzol*, $(C_2H_3O)NC_6H_5$-$C_6H_5NH$. Dasselbe löst sich nicht in Wasser, Alkalien und Säuren, schwer in Aether und schmilzt bei 159°. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid geht es in *Diacetylhydroazobenzol* über. Mit Benzoylchlorid liefert es Dibenzoylbenzidin. Beim Erhitzen entsteht aus dem Monoacetylderivat Azobenzol und Acetanilid, bei der Destillation aus dem Diacetylderivat Acetanilid neben Producten einer tiefgreifenden Zersetzung, die nicht untersucht wurden.

Nach E. Bandrowski (2) wirken *zweibasische organische Säuren* (2 Mol.) auf *Hydroazobenzol* (1 Mol.) unter Bildung von *Benzidin*derivaten ein. Werden Hydrazobenzol und *Phtalsäure*-

(1) Ber. 1884, 379. — (2) Ber. 1884, 1181.

*anhydrid* zusammen 2 bis 3 Stunden auf 120 bis 130° erhitzt, wird die resultirende rothe Masse mit starkem Weingeist und Benzol extrahirt und das gelbe Ungelöste aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisirt, so erhält man *Diphtalyldi-p-benzidin (Diphtalyldiimidodiphenyl)* (1), $[C_6H_4(CO)_2N]_2C_{12}H_8$, in schön seideglänzenden, gelben, spiefsigen Krystallen, die oberhalb 360° schmelzen und im Kohlensäurestrom fast unzersetzt sublimiren. In den gewöhnlichen Mitteln ist der Körper unlöslich. Kochendes Anilin und heifse Alkalilauge lösen ihn unter Zersetzung. Aus der Lösung fällt Essigsäure eine hoch schmelzende, amorphe, unlösliche *Säure*. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt das Diphtalyldi-p-benzidin bei 140° vollständig und glatt in Di-p-benzidin und Phtalsäure. Der Körper entsteht auch bei zweistündigem Erhitzen von 1 Mol. Di-p-benzidin (Schmelzpunkt 121°) und 2 Mol. Phtalsäureanhydrid auf 200°, und zwar in fast theoretischer Ausbeute. *Diphtalyldinitrodi-p-benzidin*, $C_{28}H_{14}(NO_2)_2N_2O_4$, entsteht durch Auflösen der Verbindung in rother rauchender Salpetersäure unter geringer Wärmeentbindung. Es wurde durch Wasser gefällt, in Nitrobenzol gelöst und durch Zusatz von Weingeist in weifsgelben, kleinen Kryställchen gefällt. Concentrirte Schwefelsäure spaltet es bei etwa 140° unter Bildung von Phtalsäure. — Der Weingeist- und Benzolextract des rothen Reactionsproductes von Hydrazobenzol und Phtalsäureanhydrid enthält neben viel harzähnlichen, rothgefärbten Körpern, Azobenzol und Phtalanil, eine bei 193 bis 195° schmelzende Verbindung, $C_{28}H_{16}N_2O_4$, die aus Alkohol in Blättchen mit grünem Reflex krystallisirt, sich schwer in Weingeist, leicht in Aether, Benzol und Chloroform löst. Bandrowski hält dieselbe für *Diphtalyl-p-o-benzidin*. — Hydrazobenzol (1 Mol.) und wasserfreie *Oxalsäure* (2 Mol.) reagiren schon bei 50° heftig aufeinander, die Temperatur steigt auf 150° und die Reaction verläuft sehr rasch. Nachdem noch 2 Stunden auf 130 bis 140° erwärmt worden war, wurde das violettschwarze Reactionsproduct mit Weingeist ausgekocht, bis

(1) JB. f. 1878, 790 *(Diphtalimidodiphenyl)*.

dieser fast keine rothe Farbe mehr annahm. Der violettgraue krystallinische Rückstand konnte in keiner Weise in Lösung gebracht werden; seine Analyse stimmte zur Formel $C_{16}H_{12}N_2O_4$ eines *Dioxalylbenzidins*, $(H_2C_2O_2N)_2C_{12}H_8$, deren Richtigkeit indessen noch auf andere Weise darzuthun erübrigt. In der Hitze zersetzt der Körper sich, ohne zu schmelzen. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn bei Wasserbadtemperatur mit grüner Farbe, Wasser fällt alsdann einen violettgrauen amorphen Niederschlag, der sich von der ursprünglichen Substanz wesentlich, namentlich dadurch unterscheidet, daſs er von verdünnten Alkalilaugen mit dunkelrother Farbe aufgenommen wird. Durch Zinkstaub wird Entfärbung bewirkt, bei Luftzutritt erscheint die rothe Farbe wieder. Beim Erwärmen des ursprünglichen Körpers mit Schwefelsäure auf 160° entweicht Kohlensäure, Wasser scheidet alsdann allmählich dunkelviolette Flocken einer neuen krystallinischen Substanz aus, die sich leicht in Wasser, Weingeist, Alkalien und Säuren mit tief violetter Farbe löst. Zinkstaub verwandelt die Färbung zuerst in Grün, dann erfolgt Entfärbung. Bei Luftzutritt tritt der umgekehrte Farbenwechsel ein. Bei der Destillation der Verbindung $C_{16}H_{12}N_2O_4$ mit 10 Thln. Zinkstaub treten Blausäure, Ammoniak und Di-p-benzidin neben anderen Producten auf. — Im Alkoholextracte des Reactionsrohproductes aus Hydrazobenzol und Oxalsäure ist noch ein anderer gut krystallisirender Körper enthalten.

Ebenso wie früher (1) aus p-Azophenol erhielten René Bohn und K. Heumann jetzt (2) aus *p-Azophenolsulfosäure* durch Nitriren mit warmer Salpetersäure das *Dinitrophenol* (1, 2, 4). — *o-Azophenol* (3) lieferte beim Nitriren in warmer Eisessiglösung *Pikrinsäure*, auch hier war also die Azogruppe abgespalten worden. — Beim Einleiten von Chlor in eine Eisessiglösung des *p-Azophenols* fallen zuerst kleine dunkelviolette Nadeln aus, die sich später wieder lösen, die Lösung wird dunkelbraun und bei fortgesetztem Einleiten wieder farblos. Nach

(1) JB. f. 1882, 602. — (2) Ber. 1884, 272. — (3) JB. f. 1878, 496.

Verjagen des überschüssigen Chlors durch Erwärmen fällte Wasser ein bald in langen weifsen Nadeln erstarrendes Oel. Der mit Wasserdampf destillirte Körper erwies sich nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol durch seinen Schmelzpunkt (67 bis 68°) und durch die Zusammensetzung als *Trichlorphenol*, $C_6H_2Cl_3OH$. Eines der drei Chloratome mufs zum Hydroxyl in p-Stellung stehen. Jene zu Anfang ausfallenden dunkelvioletten Nadeln halten Dieselben für eine andere Modification des *p-Azophenols*. Dieselben lösen sich nicht in Wasser, Aether und kaltem, sehr schwer in kochendem Alkohol und schmelzen nach dem Umkrystallisiren aus letzterem bei 195 bis 196°. Aus der braunen Auflösung der Verbindung in Alkalien fällt Salzsäure wieder das ursprüngliche p-Azophenol. — *o-Azophenol* liefert bei gleicher Behandlung mit Chlor einen gelben Niederschlag von *Trichlor-o-azophenol*, der auch bei längerem Einleiten von Chlor unverändert bleibt. Nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol krystallisirt die Substanz aus Benzol in langen rothgelben, schön seideglänzenden, aus Alkohol und Ligroïn in kleinen orangegelben, seideglänzenden Nadeln. In Benzol löst sie sich ziemlich leicht, in Alkohol und Ligroïn sehr schwer. Die durch Sublimation erhaltenen rothgelben langen Nadeln schmelzen bei 253°. Mit Alkalien giebt der Körper eine schön rothe Lösung, mit Oxydationsmitteln eine tiefrothe Färbung.

Nach H. Brunner und Ch. Krämer (1) kommt dem von Weselsky (2) als *Diazoresorcin*, $C_{18}H_{12}N_2O_6$, beschriebenen Körper nicht dieser Name und diese Formel zu, sondern thatsächlich ist es *Azoresorcin*, $C_{12}H_9NO_4$. Ebenso ist das *Diazoresorufin* (daselbst), $C_{36}H_{18}N_4O_9$, jetzt als *Azoresorufin*, $C_{24}H_{16}N_2O_7$, aufzufassen. Die Darstellung des Azoresorcins geschah genau in der von Weselsky für Sein Diazoresorcin vorgeschriebenen Weise. Die Constitution des Azoresorcins ist $(HO)_2C_6H_3N\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_4$. Aufser nach der von Weselsky für Sein vermeintliches Diazoresorufin angegebenen Methode kann man

(1) Ber. 1884, 1847. — (2) JB. f. 1871, 728.

das Azoresorufin auch noch auf folgende Weise gewinnen: 1) Nach Liebermann (1) durch Einwirkung von Nitrosylschwefelsäure auf *Resorcin*. Zu diesem Zwecke löst man nach Brunner und Krämer 5 g Resorcin in 15 ccm concentrirter Schwefelsäure, setzt allmählich 40 g einer 5 procentigen Lösung von Kaliumnitrit in concentrirter Schwefelsäure zu und erhitzt auf 140°. 2) Nach Binschedler und Busch (2) durch Erhitzen von *Nitrosoresorcin* mit Resorcin und concentrirter Schwefelsäure. Endlich 3) nach Brunner (3) durch allmähliches Erhitzen von Resorcin (2 Thln.) mit Nitrobenzol (1 Thl.) und concentrirter Schwefelsäure (30 Thln.) auf 170°. Bevor die schön violette Schmelze sich zu verdicken beginnt, giefst man sie in viel kaltes Wasser, neutralisirt das Ganze mit kohlens. Natrium, dampft auf ein geringes Volumen ein und zieht nach dem Erkalten mit Alkohol aus. Nach Verjagen des Alkohols fällt Salzsäure das Azoresorufin aus, gemischt mit weifsen atlasglänzenden Nadeln von *p-Amidophenolsulfosäure*. Beim Ausfällen einer nicht zu concentrirten heifsen Lösung des Niederschlages in Ammoniak mit Salzsäure bleibt diese Sulfosäure gelöst. Concentrirte Schwefelsäure löst das Azoresorufin, unterschiedlich von Weselsky's Angabe, mit schön blauvioletter Farbe. Der Körper ist als erstes Anhydrid des Azoresorcins aufzufassen: $C_6H_4{<}^{O}_{O}{>}NC_6H_3(HO)-O-(HO)C_6H_3N{<}^{O}_{O}{>}C_6H_4$. Die von Brunner (4) ausgesprochene Vermuthung, dafs die durch Erhitzen von Nitrobenzol mit Resorcin und wasserentziehenden Mitteln entstehenden fluorescirenden Verbindungen mit den von Barth und Weidel (5) erhaltenen Condensationsproducten des Resorcins identisch seien, bestätigt sich. Unter den dort eingehaltenen Bedingungen entstand demnach noch kein Azoresorufin. Die Angabe, dafs auch *Nitroäthan* mit Resorcin und Schwefelsäure in der Hitze einen Farbstoff liefere, ist zu wiederrufen; bei reinem Nitroäthan ist dies

(1) JB. f. 1874, 456. — (2) Vgl. Fèvre, JB. f. 1883, 916. — (3) JB. f. 1882, 1493. — (4) JB. f. 1882, 1494. — (5) JB. f. 1877, 562.

nämlich nicht der Fall. Nur mono-, nicht aber di- und trinitrirte Kohlenwasserstoffe und Phenole liefern mit Resorcin und anderen Phenolen Farbstoffe. *Resorcindisulfosäure* (1) verhält sich dem Resorcin analog gegenüber Nitrobenzol. Eine Wiederholung der Versuche von Weselsky (a. a. O.) über die Einwirkung des Acetylchlorids auf die früher Diazoresorcin jetzt Azoresorcin genannte Verbindung ergab, dafs die von Jenem beschriebenen gelben Blättchen von der Formel $C_{48}H_{30}N_4Cl_3O_{15}$ kein Acetylderivat sind, sondern die Zusammensetzung $C_{12}H_9NCl_2O_3$ haben und das Chlorhydrat des Körpers $C_{12}H_8NClO_3$ sind. Diese Verbindung, welcher die Constitution $(HO)ClC_6H_3N\equiv[-H,-Cl,-O-C_6H_4-O-]$ zukommt, entsteht aus dem Azoresorcin durch Ersetzung eines Hydroxyls durch Chlor. Die Mutterlauge von den gelben Krystallen gab durch Verdampfen und Verjagen der Essigsäure unter wiederholtem Alkoholzusatze eine harzige, in Aether fast ganz lösliche Masse. Der Aetherauszug ergab einen amorphen, grünlich glänzenden Rückstand, ein Derivat des Azoresorufins von der Formel $C_{24}H_{14}(C_2H_5)ClN_2O_6 . 2HCl = C_6H_4<{O \atop O}>N(H,Cl)C_6H_3(OC_2H_5)-O-C_6H_3ClN(H,Cl)<{O \atop O}>C_6H_4$. Mit Benzoylchlorid und Azoresorcin liefs sich keine definirbare Verbindung erhalten. Bei einstündigem Erhitzen von Azoresorcin (1 Thl.) mit Essigsäureanhydrid (3 Thln.) und wasserfreiem essigs. Natrium (2 Thln.) auf 135° entsteht *Diacetylazoresorufin*, $[(C_2H_3O)OC_6H_3N=O_2=C_6H_4]_2=O$, das eine gelbbraune, amorphe, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether schwer, in Aceton, Chloroform und Essigsäure leicht lösliche, nicht krystallisirbare Masse bildet. Beim Verdampfen mit Salzsäure auf dem Wasserbade liefert es eine cantharidengrüne Masse, wohl das *Chlorhydrat*, beim Erwärmen mit Alkalien Azoresorufin. Durch Erhitzen von Azoresorcin mit concentrirter Salzsäure auf 100° entsteht nicht, wie Weselsky (2) angiebt, Diazoresorufin oder vielmehr Azoresorufin, sondern *Azoresorufyl-*

(1) JB. f. 1876, 660. — (2) JB. f. 1871, 728 f.

*chlorhydrat*, $C_{24}H_{14}Cl_2N_2O_5 . 2 HCl$, d. i. salzs. Azoresorufin, in dem die beiden Hydroxylgruppen durch Chlor ersetzt sind. Das Reactionsproduct wurde in Wasser gegossen, der entstandene rothe Niederschlag nach dem Waschen und Trocknen mit Aether extrahirt. Die Lösung hinterliefs beim Verdunsten in rothen metallglänzenden Blättchen das genannte Chlorhydrat. Das von Weselsky (a. a. O.) durch Erwärmen von Azoresorcin oder Azoresorufin mit Zinn und Salzsäure erhaltene *salzs. Hydrodiazoresorufin*, $C_{36}H_{18}N_4O_9 . H_{12} . 3 HCl$, ist nicht dieses, sondern es ist *salzs. Hydroazoresorufinäther*, $C_{48}H_{46}N_4O_{13} . 4 HCl . 4 H_2O$. Der Körper löst sich schwer in starker, leichter in verdünnter Salzsäure. Sein Uebergang beim Liegen an der Luft in einen indigoähnlich aussehenden Körper ist nicht nur, wie dies Weselsky that, auf einer Salzsäureabgabe, sondern auch auf den Verlust des Krystallwassers zurückzuführen. Bei 100° tritt selbst in einer Wasserstoffatmosphäre totale Zersetzung ein. Rasch auf dem Wasserbade getrocknet wird die Substanz zuerst hellgrün, dann blau und löst sich jetzt in warmem Alkohol und Aceton unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure zu einer indigoblauen Flüssigkeit. Diese setzt nach dem Erkalten prächtige Krystalle vom Aussehen des Kaliumpermanganats ab, die sich nur schwierig wieder in Alkohol lösen. Dieselben enthalten kein Krystallwasser, weniger Salzsäure als der ursprüngliche Körper, und zwar variirt deren Menge je nach der Darstellungsweise der Krystalle bei gleichem Aussehen der letzteren. Die aus Alkohol erhaltenen waren nach der Formel $C_{48}H_{46}N_4 O_{13} . 3 HCl$, die aus Aceton gewonnenen nach $C_{48}H_{46}N_4O_{13} . HCl$ zusammengesetzt. Der dem Hydroazoresorufinäther entsprechende Azoresorufinäther leitet sich von 2 Mol. Azoresorufin durch Entziehung von 1 Mol. Wasser ab, seine Constitutionsformel ist: $(OH)C_6H_3(N=O_2=C_6H_4)-O-C_6H_3(N=O_2=C_6H_4)-O-C_6H_3(N=O_2=C_6 H_4)-O-C_6H_3(N=O_2=C_6H_4, HO) = C_{48}H_{30}N_4O_{13}$. Bei dem Uebergange in die Hydrazoverbindung nimmt derselbe 16 Atome Wasserstoff auf, wahrscheinlich pro Benzolrest je 2. Hydratisirende Agentien, wie verdünnte Alkalien, führen den Hydroazoresorufinäther beim Stehen an der Luft zuerst in *Azoresoru-*

*fin*, dann in *Azoresorcin* über. Wendet man bei der Reduction des Azoresorcins Zink statt Zinn an, so geht die Reaction nicht so weit. Die Flüssigkeit wird zuerst violett, dann blau und nach dem Erkalten scheiden sich dunkelblaue kupferglänzende Krystalle aus, die aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisirt werden. Bei 100° gehen sie in Azoresorufin, mit Zinn und Salzsäure erwärmt in salzs. Hydroazoresorufinäther über. Die Verbindung ist *Tetrahydroazoresorufindichlorhydrat*, $C_{24}H_{20}N_2O_7 . 2HCl$. Sie entsteht auch bei der Reduction des Azoresorufins mit Schwefelammonium. Eine alkalische Lösung von Azoresorcin oder Azoresorufin wird durch Natriumamalgam entfärbt; an der Luft färbt sich die Flüssigkeit rasch violett. — Setzt man einer alkalischen Azoresorcinlösung Brom bis zur Sättigung zu, wäscht den braunen Niederschlag mit Wasser, löst ihn in heifsem Alkohol, wäscht dessen Verdampfrückstand mit Wasser, löst wieder in Alkohol und verjagt diesen, so hinterbleibt *Dibromazoresorcinbromhydrat*, $C_{12}H_7Br_2NO_4 . HBr$, als cantharidengrüne, glänzende Masse, die Alkohol zu einer blauen, braunroth fluorescirenden Flüssigkeit löst. Die violette Lösung in conc. Schwefelsäure wird beim Erhitzen blau und läfst alsdann beim Eingiefsen in Wasser bromwasserstoffs. Azoresorufin ausfallen. Wird eine alkalische Azoresorufinlösung in der Wärme mit Brom gesättigt, so fällt ein brauner Niederschlag von *Hexabromazoresorufinbromhydrat*, $C_{24}H_{10}Br_6N_2O_7 . HBr$, aus, das wie die vorige Verbindung gereinigt wird. Der rothe amorphe Körper löst sich in Alkohol zu einer violetten, schön blutroth fluorescirenden Flüssigkeit. Bei 100° zersetzt er sich anscheinend theilweise. — *Azoresorcin* und *Azoresorufin* geben beim Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure, entgegen Weselsky's Angaben, nicht *Tetraazoverbindungen*, sondern bei vorsichtigem Arbeiten Trinitroazoresorcin und Hexanitroazoresorufin, während die Reaction sonst leicht bis zur Bildung von Oxalsäure und Styphninsäure geht. Zur Nitrirung des Azoresorcins erhitzt man dieses (4 g) mit Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,37 (40 g) vorsichtig, bis eine lebhafte Entwicklung von Untersalpetersäure eintritt, überläfst sodann das Ganze ohne weiteres Erhitzen sich

selbst, bis eine Probe der dunkelrothen Flüssigkeit mit Ammoniak sich braun färbt. Die durch Glaswolle filtrirte Lösung setzt beim Kühlen mit Eiswasser von aufsen kleine, canthariden-grüne, prachtvoll glänzende Krystalle von *Trinitroazoresorcin*, $C_{12}H_6(NO_2)_3NO_4$, ab — Weselsky's vermeintliches *salpeters. Tetraazoresorcin*. Der Körper löst sich in Wasser, Aether und namentlich Alkohol mit schön blauer Farbe; Alkalien rufen braune Färbung und Zersetzung hervor. *Hexanitroazoresorufin*, $C_{24}H_{10}(NO_2)_6N_2O_7$, Weselsky's vermeintliches *salpeters. Tetraazoresorufin*, wird der vorigen Verbindung entsprechend aus Azoresorufin gewonnen. Die feinen, cantharidengrünen, glänzenden Nadeln lösen sich in Wasser, Alkohol und Aether mit purpurrother Farbe.

M. Buchstab (1) berichtete über *m-Azo-* und *m-Hydroazophenetol*. Ersteres wurde durch Reduction von m-Nitrophenetol in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam dargestellt. Es löst sich in Alkohol, Aether u. s. w. und erscheint aus Alkohol in orangegelben, bei 91° schmelzenden Prismen. Wasser und starke Salzsäure nehmen es nicht auf. Leitet man in die alkoholisch-ammoniakalische Lösung Schwefelwasserstoff ein, so fällt Wasser m-Hydroazophenetol aus, welches in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff u. s. w. leicht löslich ist und farblose, bei 85° schmelzende Nadeln bildet. Bei der Behandlung mit Mineralsäuren liefert dies das entsprechende *Diäthoxybenzidin*, dessen *Chlorhydrat* dargestellt wurde.

Das α- und *β-Naphtolazobenzol*, sowie ihre *Monobromderivate* und *Sulfosäuresalze* (*α-* und *β-Naphtolorange*) unterscheiden sich nach L. Margarry (2) durch ihr Verhalten gegen Alkalilauge und concentrirte Schwefelsäure von einander. Die α-Derivate lösen sich in Alkali leicht mit rothbrauner Farbe, die β-Verbindungen nur sehr schwer. Schwefelsäure löst jene mit violettblauer, diese mit rother Farbe. Das Verhalten gegen Schwefelsäure will Derselbe zur Unterscheidung des α- vom β-Naphtolorange benutzen.

(1) J. pr. Chem. [2] 29, 299. — (2) Gazz. chim. ital. 14, 272.

Entgegen Typke's (1) Angaben läfst sich nach L. Margarry (2) das *α-Naphtolazobenzol (Phenylazo-α-oxynaphtyl)* durch directe Bromirung in ein beständiges Monobromderivat verwandeln, und zwar unter Einhaltung der gleichen Bedingungen wie beim β-Naphtolazobenzol (3). Das Rohproduct bildet eine braune krystallinische Masse, die beim Umkrystallisiren aus Alkohol zwei verschiedene Körper vom Schmelzpunkt 185° resp. 195 bis 196° liefert. Beide stellen braune mikroskopische Krystalle vor und lösen sich in Essigsäure, Aether, Benzol und Kalilauge, in letzterer mit rothbrauner Farbe. Die Substanzen sind *isomere* Modificationen des *α-Naphtolazo-p-brombenzols*, $C_{10}H_6(OH)N=NC_6H_4Br$. Beide Producte können, ohne Zersetzung zu erleiden, in der Hitze umkrystallisirt werden. Concentrirte Schwefelsäure löst mit violettblauer Farbe, während das entsprechende Product aus β-Naphtolazobenzol damit eine rothe Lösung giebt. Die Constitution des Bromirungsproductes aus α-Naphtolazobenzol ergab sich aus seinen Reductionsproducten, welche p-Bromanilin und Amido-α-naphtol waren. Dasselbe Product entsteht auch durch Diazotiren des p-Bromanilins und nachherige Combinirung mit α-Naphtol. — Ein Ersatz des Broms durch Hydroxyl im *β-Naphtolazo-p-brombenzol* (3) durch Behandlung des Körpers mit Kalilauge wollte nicht gelingen. Durch Reaction von 2 und 3 Molekülen Brom auf *β-Naphtolazobenzol* erhielt Derselbe Farbstoffe, die bei der Reduction ein Gemisch von Mono-, Di- und Tribromanilin ergaben, also *Polybromderivate* waren.

E. Fischer (4) hält gegenüber der von Erlenmeyer (5) aufgestellten Seine Formel der aromatischen *Hydrazine* aufrecht und führt zur Stütze derselben auch einige neue Thatsachen an. Ebenso wie *Triäthylazoniumjodid* (6) durch nascirenden Wasserstoff in Ammoniak, Jodwasserstoff und Triäthylamin, wird *Diäthylphenylazoniumbromid* (7), $(C_6H_5, C_2H_5)N_2H_2 . C_2H_5Br$,

(1) JB. f. 1877, 492. — (2) Gazz. chim. ital. 14, 271. — (3) Vgl. Margarry, JB. f. 1883, 793. — (4) Ber. 1884, 2841. — (5) JB. f. 1883, 622. — (6) JB. f. 1879, 461. — (7) JB. f. 1876, 782; f. 1877, 495.

dadurch glatt in Ammoniak, Bromwasserstoff und Diäthylanilin zerlegt. Monoäthylanilin trat dabei nicht auf. Es ergiebt sich daraus für jenes Bromid die Formel $N\equiv[-NH_2, -Br, -C_6H_5, =(C_2H_5)_2]$ und damit für das Aethylphenylhydrazin die Constitution $N(NH_2)=[-C_6H_5, -C_2H_5]$, die Fischer stets angegeben hatte. Für das Phenylhydrazin folgt daraus die Formel $(C_6H_5)NH-NH_2$. Die Verbindungen des Phenylhydrazins mit den Aldehyden und Ketonen sind im Allgemeinen nach der Formel $(C_6H_5)N-NH-C=$ constituirt. *Dibenzoylphenylhydrazin* geht beim Erhitzen mit Jodmethyl und alkoholischer Kalilösung leicht in ein *Methylderivat* über. Dieses zerfällt bei der Behandlung mit Säuren oder Alkalien in Benzoësäure und Hydrazophenylmethyl, $(C_6H_5)NH-NH(CH_3)$, wonach ihm die Formel $(C_6H_5CO, C_6H_5)N-N(CH_3, C_6H_5CO)$ zukommt.

A. Reissert (1) hat die Einwirkung von *Phenylhydrazin* auf die *Cyanhydrine* von Benzaldehyd, Acetaldehyd und Aceton verfolgt. Beim Vermischen einer alkoholischen Lösung von *Benzaldehydcyanhydrin (Mandelsäurenitril)* (2) mit einer gleichen der äquivalenten Menge Phenylhydrazin tritt Wärmeentbindung auf und Krystalle von *Benzylidenphenylhydrazin*, $C_6H_5CH=N_2HC_6H_5$ (3), scheiden sich aus. Dieselbe Verbindung entstand auch beim Erhitzen unter Druck. In beiden Fällen wurde Blausäure abgespalten. Ein Additionsproduct der Verbindung mit dieser Säure darzustellen gelang ebensowenig wie der Versuch, durch Kochen einer alkoholischen Lösung von *Phenylchloressigsäure*, $C_6H_5CHClCO_2H$, (1 Mol.) mit Phenylhydrazin (2 Mol.) *Phenylphenylhydrazidoëssigsäure*, $(C_6H_5)CH(CO_2H)N_2H_2(C_6H_5)$, darzustellen. Neben salzs. Phenylhydrazin resultirte in letzterem Falle Benzylidenphenylhydrazin. Für die Reaction giebt Derselbe folgende Gleichung an: $C_6H_5CHClCO_2H + 2\,C_6H_5N_2H_3 = C_6H_5N_2H_3\,.\,HCl + HCO_2H + C_6H_5CH=N_2HC_6H_5$. — Die Reaction des Phenylhydrazins auf die Cyanhydrine des Acetaldehyds und

(1) Ber. 1884, 1451; Chem. Centr. 1884, 929 (Ausz.). — (2) JB. f. 1881, 792. — (3) JB. f. 1877, 498.

des Acetons verläuft ganz anders als die auf Benzaldehydcyanhydrin. Bei allmählich bis auf 100° gesteigertem Erhitzen von *Acetaldehydcyanhydrin* (1) (*α-Milchsäurenitril*) mit der berechneten Menge Phenylhydrazin entstand neben einer wässerigen Schicht ein rothes Oel, welches durch Lösen in Aether und Verdunstenlassen harte röthliche, aus Ligroïn umkrystallisirbare Krystalle lieferte, die *α-Phenylhydrazidopropionsäurenitril*, $(CH_3)CH(CN)N_2H_2C_6H_5$, waren. Die reine Substanz schmilzt bei 58°, löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether, etwas schwerer in Benzol, schwer in kaltem Ligroïn, fast nicht in Wasser. Säuren lösen sie in der Kälte unverändert und zersetzen sie in der Hitze ebenso wie Alkalien in Blausäure und *Aethylidenphenylhydrazin*, welches letztere von Mineralsäuren später in Acetaldehyd und Phenylhydrazin zerlegt wird. Das Nitril reducirt Fehling'sche Lösung erst in der Hitze. Es geht bei mehrtägigem Stehen mit rauchender Säure allmählich in *α-Phenylhydrazidopropionamid* $(CH_3)CH(CONH_2)N_2H_2C_6H_5$ über. Dieses schmilzt bei 124°, löst sich schwer in Benzol, Ligroin und Chloroform, etwas leichter in Aether, leicht in Alkohol und heifsem Wasser. Mit Säuren bildet es lösliche *Salze*, die in der Hitze Fehling'sche Lösung reduciren. Aus Wasser erscheint die Base in harten weifsen Krystallen. Kocht man dieselbe längere Zeit mit Natronlauge, so entsteht unter Ammoniakabspaltung *α-Phenylhydrazidopropionsäure*, $(CH_3)CH(CO_2H)N_2H_2C_6H_5$, die beim Neutralisiren durch Salzsäure als gelbe Krystallmasse ausfällt. Aus der mit Thierkohle gekochten wässerigen Lösung ihres Calciumsalzes läfst sich die Säure in farblosen, an der Luft unveränderlichen Krystallen gewinnen, die aus sehr verdünnten Alkohol sich in glänzenden, weifsen, bei 187° schmelzenden, leicht in Alkohol und Benzol, etwas schwerer in Aether, nicht in Ligroin, dagegen in Salzsäure und heifsem Wasser löslichen Nadeln wieder ausscheiden. Die Lösung des Ammoniumsalzes ergiebt mit Chlorbaryum ein weifses krystallinisches Salz. Das *Calciumsalz* scheidet sich in Flocken, das *Zinksalz* in Nadeln

(1) JB. f. 1882, 823.

ab. Der *Aethyläther* der Säure läfst sich auf folgende Weise gewinnen. Man sättigt eine Lösung des α-Phenylhydrazidopropionsäurenitrils in absolutem Alkohol mit Salzsäuregas, löst die sich ausscheidenden Krystalle in Wasser, fällt mit Ammoniak, läfst das sich absondernde Oel über Schwefelsäure im Vacuum erstarren, löst die abgeprefste Krystallmasse in Alkohol und fällt mit Wasser. Die ausfallenden weifsen wolligen Nadeln schmelzen bei 116°, lösen sich leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform und Ligroin, etwas schwerer in Aether und fast nicht in Wasser. Fehling'sche Lösung reducirt der Aether in der Hitze. Kochende Natronlauge verseift ihn. Sein in Wasser und Alkohol leicht lösliches *Chlorhydrat*, $C_{11}H_{16}O_2N_2 \cdot HCl$, scheidet sich aus concentrirter wässeriger Lösung als weifses Pulver aus. Die Reduction des Aethers wie des obigen Amides mit Salzsäure und Zinn ergab nur α-Anilidopropionsäure (1) und Ammoniak, woraus folgt, dafs der Propionsäurerest $(CH_3)CH(CO_2H)$ in der α-Phenylhydrazidopropionsäure an dasselbe Stickstoffatom wie die Phenylgruppe gelagert ist, dafs die beschriebenen Verbindungen also unsymmetrische Hydrazinderivate sind. Der *Säure* selbst kommt die Formel $(CH_3)CH(CO_2H)N(C_6H_5)NH_2$ zu. Die *Phenylhydrazinpropionsäure* von Fischer und Jourdan (2) hält Derselbe für ein nach der Formel $(CH_3)CH(CO_2H)-NH-NH-C_6H_5$ zusammengesetztes, symmetrisches Phenylhydrazinderivat. — Wird *Acetoncyanhydrin (α-Oxyisobuttersäurenitril)* (3) mit der berechneten Menge Phenylhydrazin in ätherischer Lösung unter Druck allmählich bis auf 100° erhitzt, wobei es sich empfiehlt vom ersteren etwa dreimal soviel als die Berechnung ergiebt anzuwenden, so entsteht *α-Phenylhydrazidoisobuttersäurenitril*, $(CH_3)_2C(CN)N_2H_2C_6H_5$, zu dessen Trennung von stets beigemengtem Phenylhydrazin man die ätherische Lösung mit sehr verdünnter Salzsäure behandelt. Beim Verdunsten der ätherischen Flüssigkeit hinterbleibt das Nitril in schönen harten, gelben bis rothen Krystallen, aus denen beim Umkrystallisiren aus Ligroin weifse, bei 70° schmelzende, leicht

(1) JB. f. 1882, 823. — (2) JB. f. 1883, 806. — (3) JB. f. 1882, 833.

in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, schwer in kaltem Ligroin, nicht in Wasser lösliche Nadeln resultiren. Beim Erhitzen mit starken Säuren und Alkalilauge spaltet das Nitril Blausäure ab. Es reducirt in der Hitze Fehling'sche Lösung. In rauchender Salzsäure löst sich der Körper allmählich auf und bleibt in dieser Flüssigkeit auch bei 14tägigem Stehenlassen derselben unverändert. Auch kalte concentrirte Schwefelsäure löst das Nitril bei vorsichtigem Zusatze des letzteren, während bei rascher Hinzufügung meist plötzliche Verkohlung und starke Blausäureentwicklung eintritt. Verseifung findet in der Kälte nicht statt, wohl aber bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade in wenigen Minuten. Verdünnt man jetzt stark, neutralisirt mit Ammoniak, dampft ein, extrahirt den Rückstand mit absolutem Alkohol, löst dessen rothgelben Verdampfungsrückstand in Benzol und fällt mit Ligroin, so resultirt bei öfterer Umfällung *α-Phenylhydrazidoïsobuttersäureanhydrid*, $(CH_3)_2C{=}[-CO{-}N_2H(C_6H_5)-]$, in weißen, bei 175$^0$ schmelzenden Krystallen. Dasselbe löst sich leicht in Benzol, Chloroform, Alkohol und Aether, schwer in Ligroïn und Wasser und reducirt Fehling'sche Lösung auch nicht in der Siedehitze. Säuren nehmen den Körper leicht auf. Die concentrirte salzs. Lösung scheidet Krystalle des *Chlorhydrats*, $C_{10}H_{12}ON_2 . HCl$, ab, die sich sehr leicht in Alkohol, etwas schwerer in Wasser lösen. In Natronlauge löst sich das Anhydrid beim Kochen auf, der neutralisirten Lösung wird es durch Aether entzogen. Läßt man Salzsäuregas auf eine Lösung des Nitrils in absolutem Alkohol einwirken und verdampft nach völliger Sättigung mit der Säure, so scheidet sich nach einiger Zeit Salmiak aus und die Blausäure verschwindet. Der abgeschiedene Salmiak entspricht etwa $^1/_6$ des im Nitril enthaltenen Stickstoffs. Aus dem völlig verdampften Filtrat scheidet Ammoniak eine in Benzol lösliche und durch Ligroin fällbare Base ab, deren Analyse auf *α-Phenylhydrazidoïsobuttersäureïmid*, $(CH_3)_2C{=}[-N_2H_2(C_6H_5), -CO{-}NH{-}CO-, (C_6H_5)N_2H_2-]{=}C(CH_3)_2$, hindeutet. Derselbe Körper entsteht zunächst bei der obigen Verseifungsmethode des Nitrils mit Schwefelsäure, geht jedoch sehr rasch

in das obige Anhydrid über. Das Imid schmilzt bei 117°, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroïn und Wasser und reducirt in der Siedehitze Fehling'sche Lösung. Säuren lösen es sehr leicht. Das *salzs. Salz*, $C_{17}H_{21}N_5O_2 . 3 HCl$, bildet weiſse Krystalle. Beim Kochen mit Natronlauge liefert das Imid Ammoniak und α-Phenylhydrazidoïsobuttersäureanhydrid, bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure in der Siedehitze Ammoniak und *α-Anilidoïsobuttersäure* (1). Dem *Anhydride* der α-Phenylhydrazidoïsobuttersäure legt Reissert die Constitutionsformel : $(CH_3)_2C=[-CO-NH-N(C_6H_5)-]$ bei.

Th. Zincke und H. Thelen (2) haben das Product der Einwirkung von *Phenylhydrazin* auf (α-?) *Oxynaphtochinon* eingehend (3) untersucht. Die Reaction erfolgt in wässeriger, alkoholischer oder essigsaurer Lösung, am besten in verdünnter alkoholischer. Man löst 8 Thle. Oxynaphtochinon in 50 Thln. Alkohol, setzt eine Lösung von 5 Thln. Phenylhydrazin in 20 Thln. Alkohol und 80 Thln. Wasser zu und gieſst die in der Kälte einige Stunden gestandene tiefrothe Flüssigkeit in die zehnfache Wassermenge. Zur Reinigung des in rothgelben Flocken ausfallenden Productes wird es in einem möglichst geringen Ueberschusse an warmer verdünnter Natronlauge gelöst und das nach weiterem Zusatze von Natronlauge beim Erkalten sich ausscheidende rothe krystallinische Pulver mit Säure zersetzt. Das so resultirende *Oxynaphtochinonphenylhydrazid*, $C_{10}H_5(OH)ON_2HC_6H_5$, krystallisirt aus heiſsem Alkohol oder Essigsäure in gelbrothen, bei 230° unter Zersetzung schmelzenden, in Aether, heiſsem Alkohol und heiſser Essigsäure leicht löslichen Nadeln. Dasselbe liefert mit Basen sehr gut charakterisirte *Salze*. Die *Alkalisalze* bilden rothe oder gelbrothe krystallinische Niederschläge und erscheinen aus Alkohol in feinen gelbrothen Nadeln. Das *Baryumsalz*, $(C_{16}H_{11}O_2N_2)_2Ba . 10 H_2O$, krystallisirt aus heiſsem Wasser in gelbbraun-goldglänzenden Blättern oder langen rothen Nadeln. Das *Calciumsalz*,

(1) JB. f. 1882, 833. — (2) Ber. 1884, 1809. — (3) JB. f. 1883, 1002.

$(C_{16}H_{11}O_2N_2)_2Ca . 4H_2O$, scheidet sich aus heifsem Wasser in feinen gelbrothen, beim Liegen sich bräunenden Nädelchen aus. Das amorphe rothbraune *Silbersalz* schwärzt sich beim Erwärmen unter Reduction sofort. Die Salze mit anderen Schwermetallen sind gelbrothe oder rothe Niederschläge. Die durch Kochen des Hydrazids mit Essigsäureanhydrid entstehende *Acetylverbindung*, $C_{10}H_5(OC_2H_3O)ON_2HC_6H_5$, krystallisirt aus heifsem Alkohol oder Eisessig in langen rothen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 178 bis 179°, die kochende Natronlauge verseift. Aether entstehen mit Leichtigkeit beim Erhitzen der Alkalisalze mit Brom- oder Jodalkylen und Alkoholen, beim Kochen des Hydrazids mit Alkoholen und Schwefelsäure. Der *Methyläther*, $C_{10}H_5(OCH_3)ON_2HC_6H_5$, krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig in kleinen rothen, bei 174 bis 175° schmelzenden Nadeln. Der *Aethyläther*, $C_{10}H_5(OC_2H_5)ON_2HC_6H_5$, bildet gelbrothe, bei 172 bis 173° schmelzende, in heifsem Alkohol und heifser Essigsäure leicht lösliche Nadeln. Eine *Benzaldehydverbindung*, $[C_{10}H_5(OH)ON_2C_6H_5]_2CHC_6H_5$ (1), entsteht mit Leichtigkeit beim Kochen einer Alkohollösung des Hydrazids mit Benzaldehyd und scheidet sich als tiefrother krystallinischer Körper aus. Die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer lösliche Verbindung bildet gut charakterisirte, in Wasser fast unlösliche *Salze*. Das *Natrium*- und *Kaliumsalz* werden aus ihren alkoholischen Lösungen durch Wasser in kleinen gelbrothen Nädelchen gefällt. Eine Schwefelkohlenstofflösung des Hydrazids liefert mit etwas mehr als 1 Mol. Brom den tiefrothen krystallinischen Niederschlag eines *Monobromderivates*, das in Alkohol schwer, in heifsem Eisessig viel leichter löslich ist und aus letzterem in grofsen, dunkelrothen, bei 196 bis 198° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln krystallisirt. Verdünnte Säuren und Alkalien zersetzen es nicht, ebensowenig das Hydrazid selbst. Mit Basen bildet das Brom-

(1) Im Original steht die Formel $[C_{10}H_5(OH)N_2C_6H_5]_2CHC_6H_5$, doch ergiebt sich aus der dort gegebenen Erklärung der Bildung des Körpers wie aus den Analysenresultaten, dafs die obige Formel gemeint ist. *(B. l).*

derivat *Salze*. Bei der Spaltung mit heifser starker Salzsäure resultiren dunkle amorphe Körper, die nicht krystallisirbar sind.

V. Schröder (1) untersuchte die Einwirkung von Acetyl- und Benzoylchlorid auf *Benzylidenphenylhydrazin* (2). Beide Chloride erzeugen Harze, die in Wasser nicht, in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol leicht löslich sind. Ligroin fällt dieselben aus den Benzol- und Aetherlösungen. Mit Benzoylchlorid liefs sich ein krystallisirender Körper nicht erzielen. Das mit Acetylchlorid erhaltene Product krystallisirt aus gewöhnlicher Essigsäure nach dem Kochen mit Thierkohle bei langsamem Erkaltenlassen in schönen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 115°. Die Ausbeute war gering. Weit besser gestaltet sich diese bei 3stündigem Kochen des Hydrazins mit $1^1/_2$ bis 2 Thln. Essigsäureanhydrid und überschüssigem wasserfreiem essigs. Natrium. Beim Eingiefsen der noch heifsen Masse in Wasser erstarrt dieselbe krystallinisch und liefert alsdann bei zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol Krystalle vom Schmelzpunkte 115 bis 117°. Nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser schmelzen diese bei 119 bis 120°. Kaltes Wasser, Natronlauge, Ammoniaklösung und concentrirte Salzsäure lösen sie nicht, concentrirte Schwefelsäure nimmt sie dagegen auf, anscheinend ohne Veränderung. Die Analyse führte zur Formel $C_6H_5N(C_2H_3O)N(CHC_6H_5)$ eines *Monoacetylbenzylidenphenylhydrazins*. *m - Mononitrobenzylidenphenylhydrazin*, $C_{13}H_{10}N_3O_2$, welches beim Erwärmen gleicher Mol. Phenylhydrazin und m-Nitrobenzaldehyd entsteht und aus verdünntem Alkohol in rothen, bei 121° schmelzenden Nadeln krystallisirt, liefert in analoger Weise wie der nicht nitrirte Körper eine *Monoacetylverbindung*, $C_{15}H_{13}N_3O_3$, die gelbliche, bei 170° schmelzende Nadeln vorstellt und dasselbe Verhalten gegen Ammoniak, Natronlauge, Salzsäure und Schwefelsäure zeigt. Schröder nimmt an, dafs die Acetylirung in der Imidogruppe des Hydrazins erfolge. *Benzylidenanilin*, $(C_6H_5CH)NC_6H_5$, liefert nämlich

(1) Ber. 1884, 2096. — (2) JB. f. 1877, 498; dieser JB. S. 864.

weder mit Acetylchlorid noch auch mit Essigsäureanhydrid und essigs. Natrium eine Acetylverbindung.

Th. Zincke und H. Bindewald (1) machten eingehendere Mittheilungen über die *Phenylhydrazinderivate* des α- und β-*Naphtochinons* (2), welche zu den Azoderivaten des α- und β-Naphtols in so fern in naher Beziehung stehen, als das *Hydrazid* des α-Naphtochinons mit *Benzolazo-α-naphtol* (3) identisch ist. Das Hydrazid des β-Chinons ist dagegen anscheinend ein wirkliches Hydrazinderivat. Um das *α-Naphtochinonhydrazid* darzustellen, suspendirt man das Chinon in etwa 10 bis 15 Thln. Eisessig und setzt eine Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge *salzs. Phenylhydrazins* in der 15fachen Menge kaltem Wasser hinzu. Das nach 24 Stunden abfiltrirte Hydrazid wird in heifsem Barytwasser gelöst, das Filtrat mit Säure gefällt und der Niederschlag aus Alkohol oder Benzol umkrystallisirt. Das α-Naphtochinonhydrazid löst sich leicht in heifsem Eisessig, schwerer in heifsem Alkohol und heifsem Benzol. Die metallglänzenden Krystalle schmelzen bei 206° unter Zersetzung. Der Körper bildet einerseits wie ein Phenol *Metallsalze* und Aether und andererseits mit Säuren gut charakterisirte, ziemlich beständige Verbindungen. Die *Alkalisalze* sind in Wasser sehr leicht, in starken Alkalilaugen nicht löslich. Die *Baryumverbindung* zerlegt schon Kohlensäure. Die Alkalisalzlösungen werden durch Blei-, Kupfer-, Quecksilber- und Zinksalze rothbraun, durch salpeters. Silber dunkelviolett gefällt. Durch Kochen der *Natriumverbindung* in alkoholischer Lösung mit Jod- oder Bromalkyl am Rückflufskühler lassen sich *Aether* darstellen, die beim Erkalten resp. Verdünnen mit Wasser sich ausscheiden und aus Alkohol umkrystallisirt werden können. Der in heifsem Alkohol ziemlich leicht lösliche *Methyläther* scheidet sich daraus in kleinen braunen Körnern aus, die bei 83° schmelzen. Der weniger lösliche *Aethyläther* krystallisirt in langen, glänzenden, bräunlichgelben, bei 98 bis 100° schmelzenden Nadeln. Das *Chlor-*, *Bromhydrat* und *Sulfat* scheiden sich aus heifser alko-

(1) Ber. 1884, 3026. — (2) JB. f. 1883, 1002. — (3) JB. f. 1883, 794.

holischer oder essigsaurer Lösung des Hydrazids auf Zusatz der Säuren in bläulichen oder grünlichen, schön metallglänzenden Nadeln aus. Wasser, Alkohol und Essigsäure zerlegen diese Salze in der Wärme leicht. Bei Gegenwart von freier Säure sind dieselben beständig. Die lufttrockenen Salze enthalten auf 1 Aeq. Hydrazid weniger als 1 Aeq. Säure. Das Benzolazo-α-naphtol verhält sich nach Denselben in allen Stücken völlig diesem Hydrazid gleich, so dafs an ihrer Identität nicht zu zweifeln ist. Auch schmilzt jenes, dessen Schmelzpunkt Liebermann (1) zu 193° angab, nach dem Reinigen mit Barytwasser gleichfalls erst bei 206°. Das in alkoholischer Lösung dargestellte Chlorhydrat des Benzolazo-α-naphtols bildet kleine, bläuliche, metallglänzende Nadeln mit 9,15 Proc. Salzsäure, das aus essigsaurer Lösung erhaltene lange verfilzte Nadeln von grünlich goldenem Metallglanz und 9,45 Proc. Salzsäure, während das neutrale Salz, $C_{16}H_{12}N_2O.HCl$, 12,80 Proc. Salzsäure verlangt. Annähernd dasselbe Salz (mit 8,93 Proc. Salzsäure) entsteht beim Ueberleiten trocknen Salzsäuregases über die trockne Azoverbindung. Trockne Luft treibt die Salzsäure nicht aus. Die *Acetylverbindung* entsteht beim Erhitzen des Azoderivates mit einem Gemisch von Essigsäure und Acetylchlorid auf 120°. Aus Eisessig und Alkohol umkrystallisirt bildet sie kleine braunrothe, bei 128° schmelzende Nadeln. — Andere *Chinone* konnten mit Hülfe von Phenylhydrazin seither nicht in Azoxyverbindungen verwandelt werden. — *β-Naphtochinonhydrazid*, $C_{10}H_6(O, N_2HC_6H_5)$ (2), wird wie die α-Verbindung dargestellt. Es löst sich ziemlich leicht in heifsem Alkohol und heifser Essigsäure, nicht in Wasser. Mit Basen und Säuren verbindet es sich nicht. Verdünnte Alkalilaugen und Säuren nehmen, ohne es zu verändern, etwas davon auf. Bei der Reduction mit Zinnchlorür entsteht ein Amidonaphtol, das bei der Oxydation β-Naphtochinon liefert. Brom erzeugt in essigsaurer Lösung ein in Alkohol und Eisessig schwer lösliches, in feinen tiefrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 215 bis 219° krystallisirendes *Dibro-*

(1) JB. f. 1883, 794. — (2) JB. f. 1883, 1002.

*mid*, $C_{16}H_{10}Br_2N_2O$. Mit Salpetersäure für sich oder in essigsaurer Lösung behandelt liefert das Hydrazid einen in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 138° krystallisirenden Körper, den Alkalien mit bräunlicher Farbe leicht lösen. Hinsichtlich des *Benzolazo-β-naphtols*, mit welchem dieses Hydrazid nicht identisch ist, bestätigen Zincke und Bindewald die Angaben Liebermann's (1), auch hinsichtlich des Schmelzpunktes (134°). In essigsaurer Lösung ergiebt dasselbe mit Brom ein aus Alkohol und Eisessig in dunkelbraunrothen, bei 167 bis 168° schmelzenden Nadeln krystallisirendes *Monobromderivat* (2). Mit Salpetersäure erzeugt das Benzolazo-β-naphtol einen gelben, in Alkalien löslichen Körper. Auch für das Benzolazo-β-naphtol stellen Dieselben entgegen Liebermann's (1) Ansicht die Formel $C_{10}H_6(O, N_2HC_6H_5)$ auf, wonach dieser Körper ebenfalls eine Hydrazinverbindung und vom β-Naphtochinonhydrazid nur durch eine Ortsisomerie verschieden wäre.

A. Pinner (3) untersuchte die Einwirkung von *Phenylhydrazin* auf die *Imidoäther*. Setzt man einer Lösung von *Phenylhydrazin* (2 Mol.) in absolutem Alkohol eine gleiche von *salzs. Benzimidoäther* (1 Mol.) zu, so scheiden sich in kurzer Zeit reichliche Mengen Salmiak ab. Die nach 24 stündigem Stehen einige Zeit gelinde erwärmte, warm filtrirte rothe Flüssigkeit scheidet in der Kälte lange rothe Nadeln ab, die sich schwer in kaltem, leicht in heifsem Alkohol, sehr leicht in Benzol lösen. Zur Befreiung von Salmiak werden die Nadeln mit kaltem Benzol ausgezogen, das Filtrat verdampft und der Rückstand aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. Die dunkelrothen, in trockenem Zustande stark elektrischen Nadeln von goldgelbem Metallglanz schmelzen bei etwa 170° und haben eine der Formel $C_6H_5C\equiv[=NNHC_6H_5, -NHNHC_6H_5]$ entsprechende Zusammensetzung. Pinner nennt den Körper *Benzenyldiphenylazidin*. — Beim Vermischen von *salzs. Formimidoäther*, $CH(OC_2H_5)NH \cdot HCl$, mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Phenylhydra-

(1) JB. f. 1883, 794. — (2) Vgl. Margary, JB. f. 1883, 793 (*β-Naphtolazo-p-brombenzol* vom Schmelzp. 160 bis 161°). — (3) Ber. 1884, 182, 2002.

zin in alkoholischer Lösung entsteht ein reichlicher Niederschlag. Aus dem nach mehrwöchentlichem Stehen vorhandenen Niederschlage, welcher viel Salmiak enthält, erhält man durch Ausziehen mit heifsem Benzol und Fällen mit Petroleumäther, sowie wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gelbe, bei 185° schmelzende Blättchen, welche kalter Alkohol schwer, heifser leicht löst. Salzsäure oder Schwefelsäure färbt dieselben tief roth. Dieselben stellen das *Methenyldiphenylazidin*, $CH\equiv[=N_2HC_6H_5, -N_2H_2C_6H_5]$, vor. — Aus dem mit *Acetimidoäther* in analoger Weise erhaltenen Niederschlage liefs sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus wenig Alkohol das *salzs. Aethenylphenylazidin*, $CH_3C\equiv[=NH, -N_2H_2C_6H_5].HCl$, in Prismen gewinnen, die in Aether und Benzol unlöslich sind und aus warmem Alkohol mit $^1/_2$, aus kaltem mit $1^1/_2$ Mol. Wasser krystallisiren. Das Salz mit $1^1/_2$ Mol. Wasser verliert dieses erst bei 150° unter beginnender Zersetzung vollständig.

L. Knorr (1) giebt der von Ihm (2) im vorigen Jahre aus *Phenylhydrazin* und *Acetessigäther* dargestellten Verbindung $C_{10}H_{10}N_2O$ die Constitutionsformel $C_6H_4=[-N-NH-C(CH_3)-CH_2-CO-]$ (N und C verbunden) und nennt sie *Oxymethylchinizin*. Dem bei diesem Processe in erster Linie entstehenden Producte $C_6H_5-N-NH-C(CH_3)CH_2COO(C_2H_5)$ (N und C verbunden) (2) ertheilt Er den Namen *Phenylhydrazinacetessigäther*. Salpetrige Säure erzeugt aus dem Oxymethylchinizin ein braungefärbtes, stark saures Product, das die Liebermann'sche Reaction nicht zeigt. Oxydationsmittel wie übermangans. Kalium und Eisenchlorid geben in der Kälte eine lebhafte Reaction. Salpetersäure erzeugt neben einem braunen Nitroproduct einen blauen, in Aether löslichen Farbstoff. Mit Benzaldehyd, Phtalsäureanhydrid u. s. w. entstehen in Gegenwart condensirender Körper orangefarbige, schwach basische oder indifferente Farbstoffe. Beim Erwärmen mit Benzotrichlorid treten charakteristische Farbenreactionen auf. Halogenalkyle und

(1) Ber. 1884, 546. — (2) JB. f. 1883, 795.

Säurechloride wirken substituirend. *Dimethyloxychinizin* entsteht beim Erhitzen gleicher Theile *Methyloxychinizin*, Jodmethyl und Methylalkohol auf 100°. Behufs Reindarstellung des Productes entfärbt man die Reactionsmasse durch Kochen mit schwefliger Säure, destillirt den Alkohol ab, setzt concentrirte Natronlauge hinzu, nimmt das ausfallende Oel mit Aether auf und läſst die Lösung verdunsten. Die Base krystallisirt alsdann in schönen glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 113°. Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer in Aether und Ligroïn. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung intensiv roth. In verdünnter Lösung ruft salpetrige Säure eine höchst charakteristische blaugrüne Färbung, in concentrirter die Ausscheidung grüner, derber Krystalle hervor. Alle tertiären Chinisine geben diese Reaction. — *o-Tolylhydrazin* condensirt sich mit Acetessigäther genau so wie Phenylhydrazin. Man erhitzt das Anfangs erhaltene Oel für sich 1 bis 2 Stunden lang auf 130 bis 140°. Das aus Alkohol umkrystallisirte *o-Toluoxymethylchinizin*, $C_{11}H_{12}N_2O$, schmilzt bei 183° und stimmt in seinen Eigenschaften völlig mit Oxymethylchinizin überein. Beim Erhitzen mit Jodmethyl und Methylalkohol auf 100° liefert es *o-Toludimethyloxychinizin* vom Schmelzpunkt 96 bis 97°. — Der aus einem Gemische gleicher Mol. von *p-Tolylhydrazin* und Acetessigäther auskrystallisirende *p-Tolylhydrazinacetessigäther*, $C_{13}H_{18}N_2O_2$, krystallisirt aus Aether oder Ligroïn in schön ausgebildeten, bei 91 bis 93° schmelzenden Krystallen. Beim Erhitzen auf 130 bis 140° geht er unter Alkoholabgabe in *p-Toluoxymethylchinizin* über, das nach dem Krystallisiren aus Alkohol bei 140° schmilzt. Jodmethyl und Methylalkohol erzeugen daraus bei 100° *p-Toludimethyloxychinizin*, einen schön krystallisirenden Körper vom Schmelzpunkt 137°. — *β-Naphtylhydrazin*, welches sich durch Diazotiren von β-Naphtylamin in stark saurer Lösung und nachherige Reduction der Diazoverbindung mit Zinnchlorür in sehr guter Ausbeute gewinnen läſst, liefert mit Acetessigäther ein krystallisirtes Condensationsproduct vom Schmelzpunkt 101°, das bei 130° unter Alkoholabgabe und Bildung von *β-Naphtooxymethylchinizin*, $C_{14}H_{12}ON_2$, erstarrt. Dieses schmilzt

nach dem Krystallisiren aus Alkohol oder Benzol bei 190°. Das in der gewöhnlichen Weise daraus erhaltene *β-Naphtodimethyloxychinizin* schmilzt bei 129° und gleicht den vorher beschriebenen entsprechenden Verbindungen im Allgemeinen, doch löst es sich schwerer in Wasser und zersetzt sich bei der Destillation. — *α-Naphtooxymethylchinizin* schmilzt bei etwa 190°. — Derselbe untersuchte ferner die Einwirkung von *Phenylhydrazin* auf *Succinylobernsteinsäureäther* (1). Sowohl bei höherer Temperatur als bei der des Wasserbades scheidet sich ein schwach grüngelb gefärbtes, in den meisten Lösungsmitteln unlösliches Product, $C_{20}H_{16}N_4O_2$, aus, das durch Auskochen mit Alkohol gereinigt werden kann. Es zeigt die meisten Eigenschaften des Methyloxychinizins. Alkalien lösen es mit intensiv purpurrother Farbe, Kohlensäure fällt es wieder aus. Setzt man die alkalische Lösung einige Zeit der Luft aus, so fällen Säuren einen blauen, in Chloroform löslichen Farbstoff aus. Derselbe kann mit Hülfe von salpetriger Säure in theoretischer Ausbeute ebenfalls erhalten werden. Das Condensationsproduct verträgt Erhitzen auf weit über 300° und zersetzt sich erst in sehr hoher Temperatur, ohne vorher zu schmelzen, unter Verkohlung und Abgabe purpurrother Dämpfe und eines blauen Sublimates. Knorr legt dem Körper folgende Constitutionsformel bei:

$$C_6H_4=\left[\begin{array}{l} -\overline{N-NH-C}-CH_2-CH-CO- \\ -CO-CH-CH_2-\underline{C-HN-N}- \end{array}\right]=C_6H_4.$$

— Derselbe hält dafür, dafs alle *Carboketonsäuren* von der allgemeinen Formel $R_1-CO-CHR_2-COOR_3$ analog dem Acetessigäther mit *Hydrazinen* reagiren können. *Brenztraubensäure* ergiebt mit überschüssigem Phenylhydrazin erhitzt einen bei 240° schmelzenden, *Lävulinsäure* einen bei 190° schmelzenden Körper. Beide Producte lassen sich in genau derselben Weise darstellen wie das Oxymethylchinizin.

(1) Siehe auch Knorr und Bülow, diesen JB. S. 883.

In einer Abhandlung über die Constitution der *Chinizinderivate* (1) bestätigt L. Knorr (2) die von Ihm (1) angegebenen Formeln des *Methyloxychinizins (Oxymethylchinizins)* und *Phenylhydrazinacetessigäthers*. *Dimethyloxychinizin* (1) wird beim Erhitzen mit starker Salzsäure über 200° völlig zerstört, wobei Anilin und sehr wenig Methylamin, nicht aber Methylanilin entstehen. Bei der Destillation dieser beiden Chinizine mit Zinkstaub entstehen die gleichen Mengen Anilin neben Benzol und leicht flüchtigen Basen. Dimethyloxychinizin liefert dabei kein Methylanilin. Das Methyloxychinizin ist zugleich Säure und Base, das Dimethyloxychinizin nur Base. *Secundäre Hydrazine* liefern bei der Condensation mit Acetessigäther nicht die entsprechenden alkylirten Chinizinabkömmlinge, sondern Körper einer anderen Klasse. Salpetrige Säure erzeugt in saurer Lösung mit Methyloxychinizin dasselbe *Isonitrosomethyloxychinizin*, $C_6H_4{=}[-N{-}NH{-}C(CH_3){-}C({=}NOH){-}CO{-}]$, das bei der Condensation von *Isonitrosoacetessigäther* mit *Phenylhydrazin* entsteht. Es krystallisirt aus Essigsäure in orangegelben, bei 137° schmelzenden Nadeln. Bei seiner Darstellung wendet man berechnete Mengen Kaliumnitrit an. — Der beim Erhitzen von Oxymethylchinizin mit überschüssigem Phenylhydrazin entstehende Körper ist nicht, wie früher geschah (3), als ein Anhydrid $C_{20}H_{18}N_4O$ des Oxymethylchinizins aufzufassen, sondern er entsteht aus 2 Mol. des letzteren unter Austritt von 2 At. Wasserstoff, es findet demnach eine Oxydation statt. Seine Formel ist $C_{20}H_{18}N_4O_2$ = $C_6H_4{=}[-N{-}NH{-}C(CH_3){-}CH{-}CO{-}][-CO{-}CH{-}(CH_3)C{-}NH{-}N{-}]C_6H_4$. Dieselbe Verbindung entsteht bei der Condensation von *Diacetbernsteinsäureäther* mit Phenylhydrazin (4). Knorr nennt sie *Di-Methyloxychinizin* (nicht zu verwechseln mit Dimethyloxychinizin). Unter dem Einfluſs der salpetrigen Säure geht der Körper sofort unter Verlust zweier Wasserstoff-

(1) Siehe die vorige Abhandlung. — (2) Ber. 1884, 2032. — (3) JB. f. 1883, 796. — (4) Siehe Knorr und Bülow, dieser JB. S. 885.

atome, also durch Oxydation, in einen blauen Farbstoff, einen Azokörper, das weiter unten zu besprechende *Dichinizinblau* über. Die in der Imidogruppe alkylirten Dichinizine zeigen diese Reaction nicht. Auch die einfachen Chinizinderivate, die in der Methylengruppe durch Alkyle substituirt sind, liefern mit salpetriger Säure solche Azokörper. — Die durch Substitution des Chinizins im Benzol-, Pyridinring und in der Imidogruppe entstehenden Derivate bezeichnet Knorr mit B 1—4, Py 1—3 und Az. Das Vorhandensein der Gruppe $R_1-N-NH-C=R_2$ (N und C verbunden) drückt Knorr durch die Endung „izin" aus. So nennt Er den früher (1) als Phenylhydrazinacetessigäther bezeichneten Körper jetzt *Phenylizinacetessigäther*. Für das *Dimethyloxychinizin* (1), $C_6H_4=[-N-N(CH_3)-C(CH_3)-CH_2-CO-]$ (N und C verbunden), nimmt Derselbe die Constitution eines Az-Methyl-Py-1 Methyl-3 Oxychinizins an. Der Körper ist isomer mit den *o-* und *p-Toluoxymethylchinizinen* (1) und mit dem aus *Methylacetessigäther* und Phenylhydrazin entstehenden Chinizinderivate (2). Diese Verbindungen würden entsprecheud als B-1 Methyl-Py-1 Methyl-3 Oxychinizin, B-3 Methyl-Py-1 Methyl-3 Oxychinizin und Py-1 . 2 Dimethyl-3 Oxychinizin zu bezeichnen sein. Dieselben unterscheiden sich von ihrem Isomeren durch ihren sauren Charakter. Der letztere Körper ist in Wasser leicht löslich, wodurch es sich von allen anderen Chinizinderivaten unterscheidet. Nach Filehne zeigt das Dimethyloxychinizin eine starke antipyretische Wirkung, weshalb es den Namen *Antipyrin* erhält und für den Medicinalgebrauch dargestellt wird. Selbst bei Dosen bis zu 10 g bleiben üble Nachwirkungen aus. Gegen Malaria hilft das Mittel nichts. Eine saure Antipyrinlösung nimmt nach Zusatz der berechneten Menge salpetrigs. Natrium eine tief smaragdgrüne Farbe an und scheidet nach kurzer Zeit *Isonitrosoantipyrin (Isonitrosodimethyloxychinizin)*, $C_6H_4=[-N-N(CH_3)-C(CH_3)-C(=NOH)-CO-]$ (N und C verbunden), in grünen Krystallen aus, die nicht in Wasser und verdünnten

(1) Dieser JB. S. 875. — (2) Siehe Knorr und Blank, diesen JB. S. 882.

Säuren, dagegen in Alkali und Essigsäure, leichter in Alkohol, schwer in Chloroform und Aether löslich sind und bei 200° verpuffen. Salpetrige Säure läfst es unverändert. Bei der Reduction der essigsauren Lösung mit Zinkstaub wird dieselbe zuerst dunkelroth, darauf farblos und giebt alsdann an Aether nach Alkalizusatz eine auch in einer Kältemischung ölig bleibende Base ab. Beim Stehen an der Luft wie bei Zusatz von salpetriger Säure oder Eisenchlorid werden ihre Lösungen roth. Nitroantipyrin (s. unten) liefert bei der Reduction das gleiche Product. In concentrirter, ausgekochter Salpetersäure löst sich Antipyrin unverändert auf; beim Erwärmen tritt unter Rothfärbung lebhafte Reaction ein. Wasser fällt jetzt einen Brei von feinen, weifsen Nadeln von der Zusammensetzung eines *Nitroantipyrins*, $C_6H_4=[-\underline{N-N(CH_3)-C}(CH_3)-CH(NO_2)-CO-]$, die bei 270 bis 280° schmelzen, in Wasser und Alkali nicht, dagegen in starker Salzsäure und Salpetersäure unverändert und schwer sich lösen. Isonitrosoantipyrin liefert beim Erhitzen mit Salpetersäure ebenfalls das Nitroderivat. Eine Lösung von Antipyrin in Benzaldehyd erstarrt auf Zusatz concentrirter Salzsäure in kurzer Zeit unter Bildung von *salzs. Benzylidendiantipyrin*, das aus verdünnter Salzsäure in langen Nadeln krystallisirt. Beim Eingiefsen der heifsen, schwach sauren Lösung in verdünnte Natronlauge scheidet sich die Base als rasch erstarrendes Oel ab. Aus verdünntem Alkohol oder Aether krystallisirt dieselbe in diamantglänzenden, bei 201° schmelzenden Krystallen von der Formel $C_6H_4=[-\underline{N-N(CH_3)-C}(CH_3)-\underline{CH-CO-]-CO-CH}-$ $\underline{\quad(C_6H_5)CH\quad}$ $\underline{C(CH_3)-N(CH_3)-N}-]=C_6H_4$. Gegen salpetrige Säure ist der Körper indifferent. 30 procentige Salzsäure läfst das Antipyrin bei 180° noch fast unverändert und zerstört es über 200° unter Bildung schwarzer Schmieren vollständig, wobei Methylamin, Anilin und Ammoniak sich bilden. Bei der Destillation des Antipyrins mit Zinkstaub resultirte ein rothes Oel, das Benzol, Anilin, einen unter starker Zersetzung oberhalb 300° siedenden Körper und eine bei 86 bis 87° siedende Base von eigenthüm-

lichem Geruch enthielt. Diese letztere hält Knorr für das *Methylisinmethyläthylketon*, $(C_2H_5, CH_3)=C=[-NH-N(CH_3)-]$. — Das schwer in Wasser und Säuren, leicht in heifsem Eisessig und Alkohol, ziemlich leicht in Aether lösliche *Isonitrosomethyloxychinizin* ist eine starke Säure und löst sich in Alkali mit gelbrother Farbe. Ueberschüssiges Natron fällt ein gelbes krystallisirtes *Natriumsalz*. Der Körper zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt hinaus. Bei der Oxydation des Isonitrosomethyloxychinizins durch Salpetersäure oder überschüssige salpetrige Säure entsteht *Isonitrosomethyldioxychinizin*, sogenanntes Az-Oxy-Py-1 Methyl-2 Isonitroso-3 Oxy-Chinizin, $C_6H_4=[-N-N(OH)-C(CH_3)-C(=NOH)-CO-]$. Am besten stellt man dasselbe durch Versetzen einer alkalischen Methyloxychinizinlösung mit überschüssigem Natriumnitrit und Eingiefsen in verdünnte Schwefelsäure dar. Das durch Aether aufgenommene ölige Reactionsproduct krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, bei 135° schmelzenden, farblosen Prismen. Säuren lösen es nicht, Alkalien mit gelber Farbe. Salpetersäure verwandelt es, ebenso wie das Isonitrosomethyloxychinizin, leicht in einen blauen Körper, der anscheinend mit dem unten zu beschreibenden Dichinizinblau identisch ist. Eine Lösung von Methyloxychinizin in starker Salpetersäure scheidet bei gelindem Erwärmen unter lebhafter Reaction ein Oel aus, das durch weitere Oxydation wieder zerstört wird. Das Oel läfst sich aus der mit viel Wasser versetzten Flüssigkeit durch Aether aufnehmen, ist aber für die Isolirung zu veränderlich. Giefst man die rothe alkalische Lösung des Oeles nach Zusatz von salpetrigs. Natrium in verdünnte Schwefelsäure, so fällt obiges Isonitrosomethyldioxychinizin aus, wonach das Oel wahrscheinlich *Methyldioxychinizin*, $C_6H_4=[-N-N(OH)-C(CH_3)-CH_2-CO-]$, ist. — Benzaldehyd und *Brenztraubensäure* condensiren mit dem Methyloxychinizin in Gegenwart von starker Salzsäure. — Um das *Di-Methyloxychinizin* (siehe S. 877) darzustellen, erhitzt man eine Lösung von Methyloxychinizin in Phenylhydrazin kurze Zeit zum Sieden. Es scheidet sich die neue Substanz in rauten-

förmigen Krystallen aus, die nur in Alkali löslich sind. Zur Reinigung löst man den Körper wiederholt in Natronlauge und fällt mit Essigsäure. Beim Erhitzen von 2 Mol. Acetessigäther mit 3 Mol. Phenylhydrazin entsteht derselbe in fast quantitativer Ausbeute. Das Di-Methyloxychinizin ist gleichzeitig Säure und Base. Die Salze mit Säuren zersetzt schon Wasser. Kohlensäure fällt es aus den alkalischen Lösungen. — Das aus *β-Naphtylmethyloxychinizin* (*β-Naphtooxymethylchinizin* (1)) mit überschüssigem Phenylhydrazin entstehende *β-Naphtodimethyloxychinizin* (2) erhält jetzt die Bezeichnung *Di-β-Naphtylmethyloxychinizin*. — Beim Erhitzen mit Jodmethyl und Methylalkohol geht das Di-Methyloxychinizin unter Aufnahme zweier Methyle in *Di-Dimethyloxychinizin* (*Diantipyrin*), $C_{22}H_{22}N_4O_2$, vom Schmelzpunkt 250° über. Das entsprechende *Aethylproduct*, $C_{24}H_{26}N_4O_2$, schmilzt zwischen 240 und 250°. Beim Kochen einer alkalisch-alkoholischen Lösung von Di-Methyloxychinizin mit Halogenalkylen entstehen die nämlichen Körper (Diantipyrine), deren Reinigung wie beim Antipyrin erfolgt. Diese Basen sind schwerer in Wasser löslich als das Antipyrin; ihre Salze krystallisiren. Das *salzs. Diantipyrin* und dessen bei 240° unter Zersetzung schmelzendes *Chloroplatinat* krystallisiren gut. — Das Di-Methyloxychinizin liefert bei der Oxydation durch salpetrige Säure oder Salpetersäure glatt einen blauen Körper von der Formel $C_{20}H_{16}N_4O_2 = C_6H_4=[-N-N-C(CH_3)-CH-CO-][-CO-CH-(CH_3)C-N-N-]=C_6H_4$, der *Dichinizinblau* genannt wird. Zu seiner Darstellung versetzt man eine alkalische Di-Methyloxychinizinlösung mit überschüssiger Natriumnitritlösung und giefst in verdünnte Schwefelsäure. Die ausfallenden blauen Flocken liefern durch Verdunstenlassen ihrer Chloroformlösung das Blau in feinen Nädelchen, die mit Aether gewaschen werden. Wasser, verdünnte Säuren und verdünnte Alkalien lösen den Körper nicht, Alkohol und Aether schwer. Chloroform und starke

(1) Dieser JB. S. 875. — (2) Daselbst, 876.

Schwefelsäure nehmen ihn zu schön indigoblauen Lösungen auf, die ein ähnliches Spectrum wie Indigo zeigen. Starke Alkalien und starke Säuren lösen das Blau unter Veränderung, Chlor und heifse Salpetersäure entfärben es. Das Dichinizinblau haftet nicht an der Faser. Bei der Reduction mit Essigsäure und Zink oder mit Natriumamalgam geht es in Di-Methyloxychinizin über. Wie schon angeführt, erzeugt Salpetersäure dasselbe Blau aus Methyloxychinizin, Isonitrosomethyloxychinizin und Isonitrosomethyldioxychinizin.

L. Knorr und A. Blank (1) haben die Condensation *substituirter Acetessigäther* mit *Phenylhydrazin* ausgeführt. Die Reaction verläuft wie mit dem Acetessigäther (2) selbst. Erhitzt man gleiche Theile *Methylacetessigäther* und Phenylhydrazin auf 140°, bis kein Alkohol mehr auftritt und giefst noch warm in Aether, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein Isomeres des Antipyrins, das sogenannte *Py-1.2 Dimethyl-3 Oxy-Chinizin*, $C_6H_4=[-N-NH-C(CH_3)-CH(CH_3)-CO-]$, als Krystallpulver vom Schmelzpunkt 127 bis 132° aus, das dem Methyloxychinizin (2) in seinen Eigenschaften gleicht. Es ist sowohl Säure als Base. Beim Erhitzen mit Jodmethyl und Methylalkohol auf 100° entsteht daraus ein bei 84° schmelzendes Antipyrin. Ueberschüssiges Phenylhydrazin erzeugt kein Dichinizin. Oxydationsmittel, wie salpetrige Säure, erzeugen einen indifferenten Körper, $C_6H_4=[-N-N-C(CH_3)-CH(CH_3)-CO-][-CO-(CH_3)CH-(CH_3)C-N-N-]=C_6H_4$, der den Namen *Azodimethyloxychinizin* erhält. Derselbe fällt beim Versetzen einer schwefelsauren Lösung dieses Dimethyloxychinizins mit Nitritlösung als erstarrendes Oel aus und bildet nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Eisessig schöne Prismen vom Schmelzpunkt 164°. Die Verbindung krystallisirt auch aus Alkohol, ist unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren, unverändert löslich in concentrirter Schwefelsäure. Bei der Destillation zersetzt sie sich. — Das in gleicher Weise aus

(1) Ber. 1884, 2049. — (2) Dieser JB. S. 874, 877.

*Aethylacetessigäther* und Phenylhydrazin entstehende sogenannte *Py-1 Methyl-2 Aethyl-3 Oxychinizin*, $C_6H_4$=[-N-NH-C($CH_3$)-CH ($C_2H_5$)-CO-], schmilzt nach dem Krystallisiren aus Aether bei 108°. Es löst sich leicht in Chloroform, Alkohol und Benzol, schwer in Aether und Ligroïn. Aus heißem Wasser krystallisirt es mit 1 Mol. Wasser in schönen Nadeln. *Azomethyläthyloxychinizin*, $C_{24}C_{26}N_4O_2$, entsteht dem Azodimethyloxychinizin analog, auch gleicht es diesem völlig in den Eigenschaften. Die aus Eisessig umkrystallisirte Substanz schmilzt bei 160°. — *Acetbernsteinsäureäther* (2 Thle.) und Phenylhydrazin (1 Thl.) reagiren unter Erwärmung sofort auf einander. Das in der Kälte erstarrende Product, der *Phenylizinacetbernsteinsäureäther*, $C_{16}H_{22}N_2O_4$, schmilzt aus Ligroin umkrystallisirt bei 80°. Beim Erhitzen auf 150° geht der Körper unter Alkoholabgabe in *Methyloxychinizinessigsäureäther* (*Py-1 Methyl-3 Oxychinizin-, Py-2 Essigsäureäther*), $C_{14}H_{16}N_2O_3$, über, der aus Ligroin umkrystallisirt bei 138° schmilzt. Beim Verseifen durch kochende 10procentige Schwefelsäure entsteht daraus *Methyloxychinizinessigsäure* (*Py-1 Methyl-3 Oxychinizin-Py-2 Essigsäure*), $C_6H_4$= [-N-NH-C($CH_3$)-CH($C_2H_3O_2$)-CO-], die beim Neutralisiren mit Alkali ausfällt und aus Wasser in schönen Nadeln vom Schmelzpunkt 178° krystallisirt.

L. Knorr und C. Bülow (1) studirten eingehend die Condensation von *Succinylobernsteinsäureäther* mit *Phenylhydrazin*. Das von Knorr (2) früher bei dieser Reaction erhaltene Product $C_{20}H_{16}N_4O_2$ nennen Sie *Dichinizinohydrobenzol*. Beim Erwärmen von überschüssigem Succinylobernsteinsäureäther mit Phenylhdrazin auf dem Wasserbade in alkoholischer Lösung entsteht neben Dichinizinohydrobenzol in geringer Menge ein in Wasser unlösliches Oel von basischen Eigenschaften. Durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser resultirte der Körper in verfilzten, bei 159 bis 160° schmelzenden Nadeln, deren Analyse in ungenügender Weise

(1) Ber. 1884, 2053. — (2) Dieser JB. S. 876.

zur Formel des *Phenylizinsuccinylobernsteinsäureäthers*, $C_6H_5$ $N-NH-C-CH_2-CH-CH(CO_2C_2H_5)-CO-CH_2-CH(CO_2C_2H_5)$, stimmt, die doch aber als solche bezeichnet werden. — Bei mehrstündigem Erhitzen von 2 Aeq. Phenylhydrazin und 1 Aeq. Succinylobernsteinsäureäther in Toluol und unter Zusatz von etwas Essigsäure entstehen neben Dichinizinohydrobenzol *Diphenylizinsuccinylobernsteinsäureäther* und *Phenylizinchinizinohydrobenzolcarbonsäureäther*. Nach dem Auskochen mit Alkalilauge, wodurch die anderen Körper entfernt werden, bildet das zweite Product ein gelbes, krystallinisches, bei 205 bis 206° schmelzendes Pulver. Säuren lösen die Verbindung mit schön carminrother Farbe. Durch kochende starke Säuren wird sie zerstört. Mit salpetriger Säure entsteht kein Farbstoff. Die Formel des Körpers ist $C_6H_5N-NH-C-CH_2-CH(CO_2C_2H_5)-C-NH-N(C_6H_5)$, $CH_2CH$ $(CO_2C_2H_5)$. Den Phenylizinchinizinohydrobenzolcarbonsäureäther trennt man von den anderen Körpern durch Auskochen des Reactionsproductes mit Toluol. Er krystallisirt aus Toluol in gelben, bei 211 bis 212° schmelzenden Nadeln. Die Formel ist $\left.\begin{matrix} C_6H_5N-NH-C-CH_2-CH-CO- \\ (CO_2C_2H_5)\text{———}CH-CH_2-C-NH-N- \end{matrix}\right]=C_6H_4$. Wasser und Alkohol lösen den Körper nicht, Alkalien mit gelber, Säuren mit schwach rosa Farbe. Die saure Lösung wird an der Luft, rascher durch salpetrige Säure grün, zuletzt schmutzigbraun. — Zur Darstellung des *Dichinizinohydrobenzols* erhitzt man zweckmäſsig die Componenten mehrere Stunden in alkoholischer Lösung. Der so gewonnene Körper ist frei von den obengenannten Nebenproducten. Starke Säuren nehmen ihn unverändert auf. Alkylsubstitutionsproducte lassen sich darstellen, so entsteht *Dimethyldichinizinohydrobenzol*, $C_{22}H_{20}N_4O_2$, bei mehrstündigem Kochen des neutralen Natriumsalzes des Dichinizinohydrobenzols in Methylalkohollösung mit überschüssigem Jodmethyl. Die sich ausscheidenden gelblichen Nadeln werden durch Lösen in Choroform und Ausfällen mit Aether gereinigt. Die Base ist

leicht in Säuren, ziemlich leicht in Chloroform und Toluol, schwer oder nicht in den meisten übrigen Lösungsmitteln löslich. Das in gleicher Weise zu erhaltende *Diäthyldichinizinohydrobenzol* zeigt auch die gleichen Eigenschaften. — *Dichinizinohydrobenzolblau*, $C_{20}H_{14}N_4O_2$, fällt beim schwachen Ansäuern einer alkalischen, mit salpetrigs. Natrium versetzten Dichinizinohydrobenzollösung in blauen Flocken aus, die Chloroform löst. Das Dimethyldichinizinohydrobenzol läfst salpetrige Säure unverändert. Jener blaue Farbstoff sublimirt wie Indigo theilweise unzersetzt mit purpurrothem Dampf und Bildung eines blauen Sublimates von unverändertem Dichinizinohydrobenzolblau. Dichinizinohydrobenzol liefert beim Erhitzen denselben purpurfarbenen Dampf und dasselbe Sublimat (1).

Dieselben (2) untersuchten ferner die Einwirkung von *Diacetbernsteinsäureäther* auf *Phenylhydrazin* eingehend. Erhitzt man gleiche Theile der Substanzen auf 180°, so entstehen *Phenylizindiacetbernsteinsäureäther*, $[(CH_3)CO-, (COOC_2H_5)-]=CH-CH=[-COO(C_2H_5), -C(CH_3)=(-NH-NC_6H_5-)]$, und *Di-Methyloxychinizin* (3). Letzteres bleibt beim Auskochen der Reactionsmasse mit Alkohol ungelöst. Der Aether wird aus der Lösung durch Wasser als krystallisirendes Oel gefällt. Um ihn zu reinigen, schüttelt man seine ätherische Lösung mit Säure und Alkali, löst nach Verdunsten des Aethers in Alkohol, fällt mit Wasser und krystallisirt aus Essigsäure oder besser aus Ligroïn um. Die grofsen schönen Krystalle schmelzen bei 91°. — Wird Diacetbernsteinsäureäther (5 g) in Alkohol gelöst, eine wässerige Lösung von salzs. Phenylhydrazin (8 g) und essigs. Natrium (12 g) hinzugefügt und auf dem Wasserbade erwärmt, so scheidet sich *Diphenylisindiacetbernsteinsäureäther*, $[CH_3-C-NH-N(C_6H_5)-CH-CO_2(C_2H_5)]_2$, in feinen Nadeln aus, die mit Alkohol gewaschen werden. Er entsteht auch beim Zusammenschmelzen von gleichen Theilen Phenylhydrazin und Diacetbernsteinsäure-

(1) Vgl. Knorr, diesen JB. S. 876. — (2) Ber. 1884, 2057. — (3) Vgl. Knorr, dieser JB. S. 877.

äther auf dem Wasserbade. Der entstehende Krystallbrei stellt nach dem Waschen mit Alkohol die reine Verbindung dar. Der Körper ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Alkalien und Säuren. Erhitzt man ihn mit Toluol auf 180°, so geht er in Di-Methyloxychinizin über. Dies läſst sich vom unveränderten Aether leicht durch Alkali trennen, worin es löslich ist. — Das Di-Methyloxychinizin schmilzt oberhalb des Siedepunktes der Schwefelsäure. Eine Lösung des *Natriumsalzes* des Di-Methyloxychinizins liefert mit den Lösungen der Salze der meisten Schwermetalle Niederschläge. Das *Silber-*, *Quecksilberoxyd-* und *-oxydul-*, *Blei-* und *Nickelsalz* sind weiſs. Das *Kupfersalz* ist tiefblau, das *Uransalz* braunroth, das *Kobaltsalz* blaugrün, das *Eisenoxydsalz* schwarzbraun und das *Eisenoxydulsalz* stahlblau.

J. Rotheit (1) gelangte auf folgende Weise zu einer neuen Bildungsweise des *Carbostyrils*. Durch Einwirkung von Chlor auf Chinolin in essigs. Lösung wurde *Trichloroxychinolin* dargestellt, welches feine, weiſse, verfilzte, in Benzol, Chloroform und Alkohol schwer lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 200° bildet. Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 250° geht es in Carbostyril (Oxychinolin) über; Zinn und Salzsäure, sowie verdünnte Jodwasserstoffsäure lassen es hingegen unreducirt.

A. Einhorn (2) reducirte *o-Nitrophenyl-β-milchsäure* in lauwarmer, verdünnter, ammoniakalischer Lösung mit Eisenoxydulhydrat und dampfte das Filtrat vorsichtig bei 50 bis 70° zur Krystallisation ein. Den erhaltenen neuen Körper, der aus heiſsem Wasser in schönen weiſsen, 2 Mol. Krystallwasser enthaltenden Nadeln vom Schmelzpunkt 95 bis 97° krystallisirt, nennt Er *Oxydihydrocarbostyril*, $C_6H_4$=[–CH(OH)–$CH_2$–C(OH)=N–]. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure schmilzt der Körper bei 149°. Einhorn erklärt sich seine Bildung dadurch, daſs Er annimmt, bei der Reduction der Nitrosäure entstehe zunächst die Amidosäure und diese gehe, analog der o-Amidophenylpropionsäure, unter Wasserabgabe in ihr *Lactim*, das Oxydihydro-

(1) J. pr. Chem. [2] **29**, 300. — (2) Ber. 1884, 2011.

carbostyril über, nach der Gleichung : $C_6H_4(NH_2)CH(OH)-CH_2-COOH = C_6H_4=[-CH(OH)-CH_2-C(OH)=N-] + H_2O$. Beim Schmelzen für sich geht dieser Körper unter Verlust von 1 Mol. Wasser in *Carbostyril*, $C_6H_4=[-CH=CH-C(OH)=N-]$, über. Dieses entsteht auch beim Versetzen einer wässerigen Lösung des Oxydihydrocarbostyrils mit einer Spur Alkali oder Säure, oder bei nur 5 Minuten währendem Kochen der wässerigen Lösung. Dieselbe Umwandlung bewirkt concentrirte Ammoniaklösung in der Kälte. Einhorn legt der neuen Verbindung die Constitution eines *Py-3 oxy-3 . 2 dihydrocarbostyrils* bei. Dieselbe Substanz und nicht Aether derselben entstand bei der Reduction der *Aether* der o-Nitrophenyl-$\beta$-milchsäure, sowohl in ammoniakalischer als in neutraler Flüssigkeit. Auch bei der Reduction des *o-Nitrophenyl-$\beta$-lactamids*, $C_6H_4(NO_2)CH(OH)-CH_2-CO(NH_2)$, entstanden durch Kochen des *Methyläthers* der Säure mit Ammoniak in alkoholischer Lösung, mit Eisenoxydulhydrat entsteht das Oxydihydrocarbostyril. Wasser, Aether, Chloroform u. s. w. lösen diesen Körper. Derselbe hat einen bitteren Geschmack. Als ein durch die *p-Verbindung* verunreinigtes Lactamid in gleicher Weise reducirt wurde, entstand gleichzeitig ein schön krystallisirender, in Wasser schwer löslicher und bei 169 bis 170° schmelzender Körper, der nach der Analyse *p-Amidophenyllactamid* zu sein schien.

A. Lipp (1) erhielt *Indol* durch Reduction des *o-Nitrochlorstyrols* (2), das bei der Darstellung von o-Nitrophenylchlormilchsäure (2) als Nebenproduct entsteht und das dem zu Folge die Constitution $C_6H_4(NO_2)-CH=CHCl$ haben mufs, sowie 3- bis 4stündiges Erhitzen des so entstehenden *o-Amidochlorstyrols* mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumalkoholat auf 160 bis 170°. Lipp nimmt an, dafs bei letzterer Reaction zuerst o-Amidophenylvinyläthyläther, $C_6H_4(NH_2)-CH=CHOC_2H_5$, entstehe, der aber sofort Alkohol abspalte. Aus dieser Bildung des Indols folgt, dafs seine Constitution der von Baeyer und Emmerling (3) aufgestellten Formel $C_6H_4=$

(1) Ber. 1884, 1067. — (2) JB. f. 1880, 585. — (3) JB. f. 1869, 627.

[-NH-CH=CH-] entspricht. — Zur Darstellung des o-Nitrochlorstyrols giefst Derselbe eine Lösung von unterchloriger Säure in eine solche von o-nitrozimmts. Natrium und krystallisirt die ausfallenden gelben Flocken, nach dem Waschen mit einer Lösung von kohlens. Natrium, aus heifsem Alkohol um. Die resultirenden glänzenden, schwach gelblichen Nadeln oder Prismen lösen sich nicht in kaltem, etwas in heifsem Wasser, sehr leicht in Aether und heifsem Alkohol. Ihr Schmelzpunkt ist 58 bis 59°. Trägt man den Körper allmählich in schwach erwärmte, rauchende Salzsäure ein, in der sich ein kleiner Ueberschufs an Zinn befindet, so löst er sich nach und nach auf. Erwärmt man noch 1/2 Stunde auf dem Wasserbade, verdünnt sodann mit Wasser, scheidet das Zinn durch Schwefelwasserstoff ab und läfst erkalten, so scheidet sich *salzs. o-Amidochlorstyrol*, $CH\equiv[-C_6H_4NH_2 . HCl, =CHCl]$, in glänzenden, fast farblosen, Nadeln ab, die sich leicht in Wasser und Alkohol, schwerer in starker Salzsäure, nicht in Aether lösen. Die aus wässeriger Lösung des Chorhydrats in Freiheit gesetzte Base bildet zunächst ein Oel, liefert aber nach Aufnehmen in Aether und Verjagen des letzteren bei einigem Stehen fast weifse, sehr schwer in kaltem, etwas leichter in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether lösliche Prismen. — Um das beim Erhitzen des o-Amidochlorstyrols mit Natriumalkoholat, wie oben erwähnt, entstehende *Indol* zu gewinnen, wird der Röhreninhalt mit Wasser verdünnt, das sich absondernde, nicht erstarrende Oel in Aether aufgenommen, dieser verjagt, der Rückstand nach dem Versetzen mit verdünnter Salzsäure mit Wasserdampf destillirt. Aus dem Destillat scheidet sich alsdann das Indol mit allen charakteristischen Eigenschaften ab. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser schmilzt es bei 52°. Das Indol kann als ein Anhydrid des *o-Amidophenylvinylalkohols*, $C_6H_4(NH_2)CH=CHOH$, aufgefafst werden.

Zufolge E. Fischer und O. Hefs (1) ist die von Fischer und Jourdan (2) aus *Methylphenylhydrazinbrenz-*

(1) Ber. 1884, 559. — (2) JB. f. 1883, 806.

*traubensäure* durch Erwärmen mit Salzsäure erhaltene Säure $C_{10}H_9NO_2$ (1) ein *Indol*derivat. Bei längerem Erhitzen über den Schmelzpunkt geht sie unter Kohlensäureverlust in die schwach basische Verbindung $C_9H_9N$ über, die dem Indol nach Zusammensetzung und Eigenschaften sehr ähnelt. Bei der Oxydation liefert diese *Methylpseudoïsatin*, $C_6H_4$=[-CO-CO-N($CH_3$)-], wonach Fischer und Hefs ihr die Formel $C_6H_4$=[-CH=CH-N($CH_3$)-] geben und sie als *Methylindol* auffassen. Die Säure $C_{10}H_9NO_2$ ist eine Carbonsäure des letzteren, eine *Methylindolcarbonsäure*, $C_6H_4$=[-C($CO_2$H)=CH-N($CH_3$)-] oder $C_6H_4$=[-CH=C($CO_2$H)-N($CH_3$)-]. Die Bildung von Indolderivaten aus Brenztraubensäure und secundären aromatischen Hydrazinen ist eine allgemeine Reaction. Auch das Aethyl- und Phenylindol wurden so dargestellt, beide geben bei der Oxydation die entsprechenden Isatinderivate, so das erstere das *Aethylpseudoïsatin* von Baeyer (2), $C_6H_4$=[-CO-CO-N($C_2H_5$)-]. — Die *Methylindolcarbonsäure* ist in kaltem Wasser fast nicht, in heifsem schwer, in heifsem Alkohol, Aether und Benzol ziemlich leicht löslich. Starke Mineralsäuren lösen sie mit rother Farbe. Natriumamalgam läfst sie in wässeriger Lösung unverändert; Kaliumpermanganat zerstört sie schon in der Kälte. Bei raschem Erhitzen destillirt sie theilweise unzersetzt, während sie bei längerem Erhitzen bis zum Schmelzpunkt völlig in Kohlensäure und *Methylindol* zerfällt. Das letztere wird aus dem zunächst resultirenden braunen Oele durch Destilliren mit Dampf, Extrahiren mit Aether, Trocknen von dessen Verdunstungsrückstand mit kohlens. Kalium und abermalige Destillation erhalten. Es siedet bei 239° (Quecksilberfaden ganz in Dampf). Es bildet ein schwach gelbes, vom Indol verschieden riechendes, bei — 20° noch nicht erstarrendes Oel, das in Wasser fast nicht, in Alkohol, Aether und Benzol sehr leicht löslich ist, von schwach basischen Eigenschaften. Concentrirte Salzsäure löst es, Wasser fällt es wieder aus. Erhitzen mit starker Salzsäure

(1) Deren Schmelzpunkt jetzt zu 212 statt 206° angegeben wird. — (2) JB. f. 1883, 883.

oder Lösen in kalter concentrirter Schwefelsäure erzeugt harzige Producte. Mit Salzsäure auf einen Fichtenspan gebracht liefert es eine intensive, schön rothviolette Färbung. Eine Emulsion der Base in Wasser liefert auf tropfenweisen Zusatz von rother rauchender Salpetersäure eine intensiv dunkelrothe Färbung und bald darauf einen rothen flockigen Niederschlag. Ein Theil desselben ist in Alkohol schwer löslich. Dieser Körper entsteht in gröfserer Menge in essigs. Lösung. Zu seiner Darstellung löst man die Base in 30 Thln. Eisessig, fügt zu der mit Eis gekühlten Mischung die wässerige Lösung von $1\,{}^1/_2$ Thln. salpetrigs. Natrium und giefst in kalte verdünnte Ammoniaklösung ein. Der flockige gelbe Niederschlag läfst beim Behandeln mit kaltem Alkohol einen Rückstand, der aus heifsem Alkohol in feinen, grünlichgelben, bei 237° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Analysirt wurde der Körper noch nicht. Das *pikrins. Methylindol*, $C_9H_9N \cdot C_6H_2(NO_2)_3(OH)$, scheidet sich beim Zusammenbringen der Base mit einer Lösung von Pikrinsäure in Benzol oder Aether in rothen Nadeln aus. Es löst sich sehr leicht in heifsem Benzol, viel schwerer in Aether und krystallisirt aus letzterem beim Verdunsten in dunkelrothen langen Prismen vom Schmelzpunkt 150°. Wasser zersetzt es, namentlich rasch in der Wärme. Die Oxydation des Methylindols zu Methylpseudoïsatin gelingt nur auf indirectem Wege. Beim Schütteln des Methylindols mit einer kalten Lösung von unterbromigs. Natrium geht es langsam in ein festes krystallinisches Bromderivat über, welches viel leichter aus der Methylindolcarbonsäure (1 Thl.) durch Lösen derselben in verdünnter Natronlauge und allmählichen Zusatz der Lösung zu einer kalt gehaltenen Lösung von Brom ($4{}^1/_2$ Thln.) in Natronlauge und Wasser (200 Thln.) gewonnen wird. Das in gelben krystallinischen Flocken oder als röthliches, nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrendes Oel ausfallende *Bromderivat* löst sich in heifsem Alkohol und krystallisirt daraus nach dem Eindampfen beim Abkühlen in wasserhellen, tafelförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 204°. Eine Analyse der Verbindung führte zur Formel $C_9H_9NBr_2O$. Ammoniak, Aminbasen und

Reductionsmittel verändern das Bromid leicht. Beim Erwärmen desselben mit einer alkoholischen Lösung von überschüssigem Natriumhydrat geht es mit dunkelgelber Farbe in Lösung und Bromnatrium scheidet sich aus. Das Filtrat ergiebt durch Wasserzusatz und Verjagen des Alkohols auf dem Wasserbade eine schmutzig gelbrothe Flüssigkeit, die beim Uebersättigen mit Salzsäure in der Wärme ein dunkelrothes, beim Erkalten krystallinisch erstarrendes Oel abscheidet, zum gröfsten Theil aus *Methylpseudoïsatin* bestehend. Letzteres kann durch Aether ausgezogen werden, aus welchem es in prachtvollen rothen Nadeln krystallisirt. Durch schliefsliches Umkrystallisiren aus Wasser entstehen schöne rothe, bei 134° schmelzende Nadeln von der Zusammensetzung $C_9H_7NO_2$. Das Methylpseudoïsatin verhält sich dem Aethylderivat (1) genau analog. Alkalien lösen es mit rein gelber Farbe. Mit Steinkohlentheerbenzol und Schwefelsäure liefert es ein Indophenin und mit Phenylhydrazin eine schön krystallisirende, in Wasser unlösliche Verbindung. Das mit Hülfe von unterchlorigs. Alkali analog dem Bromide aus Methylindolcarbonsäure entstehende *Chlorderivat* der letzteren ähnelt ganz dem Bromderivate und liefert wie dieses mit alkoholischer Natronlösung methylpseudoïsatins. Salz. — Bei der Reduction von *Aethylphenylnitrosoamin* (2) nach der für das Methylderivat beschriebenen Methode (3) bildet sich ein Gemenge von Aethylanilin und Aethylphenylhydrazin. Fügt man zur Lösung der Rohbase in möglichst wenig verdünnter Salzsäure ungefähr die entsprechende Menge Brenztraubensäure, so scheidet sich *Aethylphenylhydrazinbrenztraubensäure* als röthliches Oel aus, das sehr schwer krystallisirt. In dem dreifachen Volumen 20 procentiger Salzsäure löst es sich auf und beim Erwärmen auf dem Wasserbade scheidet sich nach kurzer Zeit *Aethylindolcarbonsäure*, $C_{11}H_{11}NO_2$, in gelblichen Nadeln aus. Durch Lösen derselben in verdünnter Natronlauge, Kochen mit Thierkohle und Zusatz von Salzsäure, sowie Lösen der Fällung in

(1) Vgl. Baeyer, JB. f. 1883, 883. — (2) JB. f. 1874, 783. — (3) JB. f. 1877, 500.

Aether und Zusatz von Ligroïn bis zur Trübung erhält man die Säure in schönen farblosen, bei 183° schmelzenden Nadeln, welche heifses Wasser, verdünnter Alkohol und heifses Ligroïn viel leichter lösen als die entsprechende Methylverbindung. Benzol, Aether, Chloroform und absoluter Alkohol nehmen die Säure sehr leicht auf. Bei längerem Erhitzen der Säure im Oelbade auf 185 bis 190° entsteht ein braunes Oel, welches bei gleicher Art der Reinigung wie bei der Methylverbindung das *Aethylindol*, $C_{10}H_{11}N$, als ein etwa 8° höher als jene siedendes und jenem völlig gleichendes Oel ergiebt. Sein *Pikrat* krystallisirt ebenfalls in schön rothen Nadeln. Die Ueberführung der Aethylindolcarbonsäure in *Aethylpseudoïsatin* gelingt besser mit Hülfe der Hypochlorite als mit Hypobromiten. Das zunächst als Oel ausfallende, nach einiger Zeit erstarrende *Chlorid* der Aethylindolcarbonsäure löst sich nicht in Wasser, dagegen sehr leicht in Aether und Alkohol, ziemlich leicht in warmem Ligroïn. Aus letzterem krystallisirt es nach dem Einengen in feinen farblosen Blättchen. Beim Erwärmen der rothen Lösung des Rohproductes in alkoholischer Natronlauge scheidet sich Chlornatrium aus. Man versetzt mit Wasser, verjagt den Alkohol, fügt in der Wärme überschüssige Salzsäure hinzu, extrahirt das ausfallende dunkle Oel mit Aether, löst dessen Verdunstungsrückstand in heifsem Wasser und läfst krystallisiren. Es scheidet sich alsdann das *Aethylpseudoïsatin* (1) in rothen Tafeln vom Schmelzpunkt 95° aus. — Ein Gemisch gleicher Mol. *Diphenylhydrazin* und *Brenztraubensäure* in ätherischer Lösung erwärmt sich und scheidet bald schöne, fast farblose Krystalle von *Diphenylhydrazinbrenztraubensäure*, $(C_6H_5)_2N-N=C(CH_3)COOH$, ab, die aus heifsem Alkohol in schönen weifsen, bei 145° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Heifses Benzol und Chloroform lösen die Säure leicht, Aether und kalter Alkohol schwer. Um daraus die *Phenylindolcarbonsäure* zu erhalten, löst man die Hydrazinsäure in 10 Thln. Eisessig, fügt 20 Thle. rauchende Salzsäure hinzu, erwärmt auf dem Wasserbade, bis Wasser ein

(1) JB. f. 1883, 833.

in Aether leicht lösliches krystallinisches Product abscheidet, gieſst die dunkelrothe Lösung in Wasser, löst die Fällung in verdünnter Natronlauge, erwärmt mit Thierkohle, fällt wieder mit Salzsäure und krystallisirt aus verdünntem Alkohol wiederholt um. Die so resultirenden rein weiſsen Nadeln erweichen bei 173° und schmelzen bei 176° vollständig. Wasser löst die Säure auch in der Siedehitze sehr schwer; Aether und Alkohol nehmen sie dagegen leicht auf. Bei längerem Erhitzen auf 200 bis 210° geht sie unter Kohlensäureabspaltung in *Phenylindol* über. Das entstehende braune ölige Product wird durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Es geht ein schweres, sehr schwach riechendes, unzersetzt siedendes Oel über, dessen alkoholische Lösung mit Salzsäure auf einem Fichtenspane eine intensiv blauviolette Farbe erzeugt.

A. Lipp (1) erhielt das *Methylindol* $C_6H_4=[-N(CH_3)-CH=CH-]$ von E. Fischer und O. Heſs (2) durch 3 bis 4stündiges Erhitzen von *o-Methylamidochlorstyrol*, $C_6H_4(NHCH_3)-CH=CHCl$, mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumalkoholat auf 130 bis 140°, woraus Er die Richtigkeit der von Jenen aufgestellten Constitutionsformel des Körpers folgert. Die Isomeren dieses Methylindols, das *Methylketol* und *Skatol*, nennt Derselbe α- und *β-Methylindol* und legt ihnen die von Jackson (3) beziehungsweise Fileti (4) zugeschriebenen Constitutionsformeln bei. — Behufs Darstellung des o-Methylamidochlorstyrols wurde Amidochlorstyrol in Alkohol gelöst, 2 Stunden mit der berechneten Menge Jodmethyl unter Rückfluſs gekocht, der Alkohol verjagt, der Rückstand in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, das Filtrat mit Kalilauge übersättigt und mit Aether extrahirt. Durch Destillation von dessen Verdunstungsrückstand mit Wasserdampf, Ausziehen des Uebergehenden mit Aether und Verdunsten des letzteren resultirt das o-Methylamidochlorstyrol als hellgelbes Oel. Es ist schwerer als Wasser und löst sich kaum darin beim Kochen, sehr leicht

(1) Ber. 1884, 2507. — (2) Dieser JB. S. 889 f. — (3) JB. f. 1881, 500. — (4) JB. f. 1883, 822.

in Alkohol und Aether. Die Verbindung kann nicht unzersetzt für sich, wohl aber mit Wasserdampf destillirt werden. Die Lösung in Salzsäure hinterläfst beim Verdunsten das *Chlorhydrat* in kleinen, rosettenförmig verwachsenen Nädelchen. — Das nach obiger Methode aus dem o-Methylamidochlorstyrol entstehende Methylindol wird dem Reactionsproducte nach dem Versetzen mit Wasser durch Aether entzogen; sodann behandelt man den Aetherauszug mit verdünnter Salzsäure, verjagt den Aether, destillirt mit Wasserdampf, schüttelt das Destillat mit Aether aus, trocknet den Auszug mit kohlens. Kalium, verjagt abermals den Aether und destillirt das hinterbleibende Oel. Dasselbe ging fast völlig bei 240 bis 241° über (Quecksilberfaden ganz in Dampf, 720 mm Luftdruck). Das spec. Gewicht des Oeles wurde bei 0° zu 1,0707 gefunden.

H. Kolbe (1) berichtete über *Isation*. Seiner früher (2) schon ausgesprochenen Ansicht entsprechend, wonach das Isatin Stickstoffbenzoylformyl ist, liefert das Isatin bei der Oxydation *Stickstoffbenzoylcarbonsäure*, $C_6H_4\overset{\prime}{N}COCOOH$ (*Isatosäure*). Man führt den Procefs mit Chromsäure in Eisessig oder Essigsäureanhydridlösung aus. Das Product ist Anfangs amorph, geht aber allmählich in kleine Krystalle über, die getrocknet ein schweres, sandiges, gelbes Pulver bilden. Es löst sich wenig in kaltem Wasser und Alkohol, leichter in der Hitze. Aus heifsem Wasser krystallisirt es in langen Nadeln, aus siedendem Alkohol in gelben, rhombischen Tafeln. Die Säure ist eine schwache, sie bildet jedoch mit Basen *Salze*. Beim Erhitzen wenig über ihren Schmelzpunkt zerfällt sie in Kohlensäure und eine noch zu untersuchende Substanz. Auch Wasser spaltet bei längerem Kochen Kohlensäure ab. Beim Kochen mit Barytwasser entsteht eine in Wasser leicht lösliche, in langen farblosen Nadeln krystallisirende Säure, deren *Baryumsalz* in Wasser löslich ist. Dieselbe Säure scheint beim Erhitzen der Isatosäure mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. Hydrat, 1 Thl. Wasser) im

(1) J. pr. Chem. [2] 30, 84. — (2) JB. f. 1883, 826.

Kochsalzbade zu entstehen, auch hier unter Kohlensäureabspaltung. Beim Erhitzen von mit Salzsäuregas in der Kälte gesättigtem Alkohol geht darin suspendirte Isatosäure unter Kohlensäureentbindung in Lösung und beim Erkalten scheiden sich farblose Krystalle ab, welche Salzsäure in Verbindung mit einem flüssigem Aether, anscheinend *Stickstoffphenylcarbonsäure-Aethyläther* $C_6[H_4, \overset{I}{N}, COO(C_2H_5)]$ und einer festen sublimirbaren Säure enthalten. Mit Wasser zerfallen dieselben in Salzsäure, den ausfallenden Aether und die in der Salzsäure gelöst bleibende Säure, vielleicht $C_6[H_4, \overset{I}{N}, CH(OH)COOH]$. Der ölige Aether ist mit Wasserdampf flüchtig und in Aether löslich. Die Säure resultirt aus der durch Abdampfen von Salzsäure befreiten Lösung als krystallinische, bei 100° in wolligen lockeren Flocken sublimirende krystallinische Masse. Auch *Indigblau* ergiebt bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig die Isatosäure.

Derselbe (1) lieferte weitere (2) Beiträge zur Ermittelung der Constitution des *Isatins*. Zunächst beschreibt Er eingehend die bei der Oxydation des Isatins zu *Isatosäure* zu beobachtenden Vorsichtsmafsregeln. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Aceton wird die Säure völlig rein erhalten. Aethyl- und Methylalkohol ätherificiren die Säure theilweise in der Hitze. Aus Aceton krystallisirt dieselbe in gelben, nahezu rectangulär erscheinenden Prismen, die bei 230° unter Zersetzung schmelzen. Alkohol und Eisessig lösen die Säure schwer, Chloroform und Benzol ziemlich schwer, Aether sehr schwer. Die Isatosäure steht in naher Beziehung zur *Anthranilsäure (o-Amidobenzoësäure)*, in welche sie durch verschiedene Agentien unter Abspaltung von Kohlensäure und Aufnahme der Elemente von 1 Mol. Wasser leicht und glatt übergeht. In dieser Weise wirkt längeres Kochen mit Wasser auf die Isatosäure ein. Ebenso reagirt starke Salzsäure in der Wärme, desgleichen mäfsig concentrirte Schwefelsäure und verdünnte Sal-

(1) J. pr. Chem. [2] **30**, 467. — (2) Siehe die vorige Abhandlung.

petersäure. Salzsäuregas erzeugt in alkoholischer Lösung der Isatosäure den *salzs. Anthranilsäure-Aethyläther*, $C_6H_4(NH_2)COO C_2H_5.HCl$, der sich wenig in kaltem Alkohol, nicht in Aether löst und bei etwa 170° schmilzt. Bei der Sublimation zersetzt er sich etwas. Wasser zersetzt ihn in Salzsäure und *Anthranilsäure-Aethyläther*, $C_6H_4(NH_2)CO_2C_2H_5$, ein bei etwa 260° siedendes Oel. Basen zersetzen die Isatosäure schon bei niederer Temperatur, so dafs *Salze* derselben nicht darstellbar sind, indem stets kohlens. neben anthranils. Salzen entstehen. Ammoniak in wässeriger Lösung liefert dagegen mit Isatosäure nicht anthranils. Ammonium, sondern *Anthranilsäure-Amid*, $C_6H_4(NH_2)CONH_2$, neben kohlens. Ammonium. Dieses Amid krystallisirt aus Wasser in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 108°. Es löst sich reichlich in warmem Wasser und Alkohol und destillirt unter schwacher Zersetzung bei etwa 300°. Chloroform löst es leicht, Benzol kaum, Aether schwer. Natronlauge greift das Amid langsam, Salzsäure sehr leicht an. Auch Ammoniakgas führt die trockne Isatosäure in jenes Amid über. Erwärmt man Isatosäure mit 1 Mol. Anilin auf 60°, so resultirt *Anthranilsäureanilid*, $C_6H_4(NH_2)CONHC_6H_5$, in glänzenden Blättern, die nach dem Waschen mit verdünnter Salzsäure aus Benzol umkrystallisirt werden. Die jetzt erhaltenen farblosen Nadeln lösen sich ziemlich leicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton, schwer in Benzol. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schmilzt der Körper bei 126°. Salzsäure spaltet ihn allmählich in Anthranilsäure und Anilin. Eine Auflösung von Isatosäure in Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,48 erstarrt nach einigen Stunden zu einem Krystallbrei, der beim Umkrystallisiren aus einem Gemisch gleicher Theile Alkohol und Aceton *Nitroïsatosäure*, $C_6(H_3, NO_2, N)COCOOH$, in schönen perlmutterglänzenden Blättchen liefert. Diese schmilzt zwischen 220 und 230° unter Zersetzung, löst sich fast nicht in Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Aether. Die Nitrosäure entspricht im Allgemeinen in ihrem chemischen Verhalten der Isatosäure, doch ist sie beständiger gegen Wasser, Säuren u. s. w.

Sie liefert damit die *E-Nitroamidobenzoësäure* (1). Eine Lösung der Nitrosäure in verdünntem Ammoniak erstarrt rasch unter Abscheidung des *Amids*. Dasselbe krystallisirt aus absolutem Alkohol in gelben Nadeln, die sich selbst in heifsem Wasser und siedendem Alkohol sehr schwer, in Aceton leicht lösen. Zwischen 200 und 210° zersetzt sich der Körper. Bei der Reduction der Nitroïsatosäure mit Zinn und Salzsäure in gelinder Wärme entstanden Kohlensäure und eine *Diamidobenzoësäure*, deren *salzs. Salz*, $C_6H_3(NH_2)_2COOH . 2HCl$, aus heifsem salzsäurehaltigem Wasser in gelben kleinen Säulen sich ausschied. Das *Sulfat*, $C_6H_3(NH_2)_2COOH . H_2SO_4$, krystallisirt aus Wasser in durchsichtigen harten Prismen. Die freie Diamidobenzoësäure konnte aus jenen Salzen nicht gewonnen werden, indem deren Lösungen auf Ammoniakzusatz tief indigblau wurden. Kolbe hält diese Säure für Griefs' (2) $\alpha$-Diamidobenzoësäure. Suspendirt man Isatosäure in Wasser und leitet bei 70° salpetrige Säure ein, so entweichen Kohlensäure und Stickstoff und aus der heifs filtrirten Lösung krystallisirt *α-Nitrosalicylsäure* (2), $C_6H_3(NO_2)(OH)COOH$.

E. v. Meyer (3) machte vorläufige Mittheilungen über die *Isatosäure* (4). Dieselbe ähnelt in ihrem Verhalten vielfach der gleich zusammengesetzten *Anthranilcarbonsäure* von Friedländer und Weügel (5), so durch den Schmelz- resp. Zersetzungspunkt, die leichte Zerlegung in Anthranilsäure und Kohlensäure. — G. Schmidt erhielt bei der Einwirkung von Chromsäure oder übermangans. Kalium in heifser Eisessiglösung auf Isatosäure, oder beim Behandeln der letzteren mit Essigsäure und Zinkstaub bei etwa 60°, in beiden Fällen unter Kohlensäureentbindung, Anthranilcarbonsäure. Mit Ammoniak zusammengebracht liefert diese letztere sofort *Anthranilsäureamid*, was Friedländer und Weügel (a. a. O.) übersahen, mit Salpetersäure *Nitroïsatosäure* (6). Beim Erhitzen mit Methyl- und

(1) JB. f. 1878, 772. — (2) Daselbst. — (3) J. pr. Chem. [2] **30**, 484. — (4) Vgl. H. Kolbe, diesen JB. S. 894. — (5) JB. f. 1883, 702. — (6) S. 896.

Aethylalkohol auf 140° liefert Isatosäure die krystallinischen *Methyl-* und *Aethyläther*, $C_6H_4=[-COO(CH_3), -NH(COOH)]$ und $C_6H_4=[-COO(C_2H_5), -NH(COOH)]$, einer *carboxylirten Anthranilsäure*. Diese Aether sind ziemlich beständige, einbasische Säuren. Neben denselben entstehen unter Kohlensäureabspaltung die betreffenden Anthranilsäureäther. — Th. Bellmann gewann durch Erhitzen von Isatosäure mit Benzoylchlorid im geschlossenen Rohre auf 210° unter Kohlensäureentbindung das *Benzoylanthranil* von Friedländer und Wleügel (a. a. O.). Nach Schmidt entstehen bei der Einwirkung von Eisessig oder Essigsäureanhydrid auf Isatosäure eigenthümliche Condensationsproducte complicirter Zusammensetzung. Phosphorpentachlorid erzeugt mit Isatosäure Kohlensäure, Kohlenoxychlorid, Salzsäure, Phosphoroxychlorid und ein Product, das mit Methyl- resp. Aethylalkohol zersetzt schön krystallisirende, noch zu untersuchende Substanzen liefert. — Bellmann erhielt bei der Oxydation von *Acetylisatin* mit Chromsäure unter Kohlensäureentwicklung *Acetylanthranilsäure*. — R. Dorsch stellte *Bromisatosäure* dar. Dieselbe krystallisirt in silberglänzenden Blättchen; sie ergiebt bei der Zersetzung mit Salzsäure *β-Bromanthranilsäure* (Schmelzpunkt 208°), mit Ammoniak *β-Bromanthranilsäureamid* (Schmelzpunkt 177°). — Die *Isatosäure* wird durch Wasser in der Hitze merklich leichter zersetzt als die Anthranilcarbonsäure.

Ad. Baeyer und B. Homolka (1) berichteten weiter über das *Chinisatin* (2), welches Sie jetzt für ein *ω-Lactim* (3) der *Chinisatinsäure* (4) erklären. — *2,Chinisatoxim* (5), $C_6H_4[-CO-CN(OH)-C(OH)=N-]$, entsteht durch 2stündiges Erwärmen von Chinisatin mit etwas mehr als der berechneten Menge salzs. Hydroxylamin und 100 Thln. absolutem Alkohol auf dem Wasserbade. Beim Verdunsten der Flüssigkeit hinterbleibt das Oxim

(1) Ber. 1884, 985. — (2) JB. f. 1883, 827. — (3) Vgl. die Nomenclatur von Baeyer, diesen JB. S. 12. — (4) JB. f. 1883, 829. — (5) Die 2 bedeutet, daß das zweite Kohlenwasserstoffatom des Pyridinringes vom Stickstoff ab gerechnet mit der Oximgruppe verbunden ist.

in orangefarbigen Prismen. Es wurde in jeder Hinsicht mit dem *Nitroso-γ-oxycarbostyril* (1) identisch befunden. Betreffs der Bildung des Chinisatins aus Chinisatinsäure, $C_6H_4(NH_2)\overset{\beta}{C}O-\overset{\alpha}{C}O-\overset{\omega}{C}O_2H$ (2), nehmen Dieselben an, dafs dabei der Stickstoff nicht mit dem $\alpha$-, sondern mit dem $\omega$-Kohlenstoffatome zusammentrete, dafs also das Chinisatin nicht ein Indol-, sondern ein Chinolinderivat sei.

P. Alexejew (3) legt dem *Indigblau* die Constitution $C_6H_4=[-C(HO)=C=C=C(HO)-C_6H_4-N=N-]$ bei, welche die Bildung des Körpers aus *Nitrophenylpropiolsäure*, aus *Dinitrodiphenyldiacetylen* und aus *Isatinchlorid* erkläre. Aus ersterer Verbindung entsteht zunächst *Isatogensäurehydrat*, $C_6H_4=[-C(OH)=C(OH, CO_2H), NO-]$, welches bei der Reduction *Indoxylsäure*, $C_6H_4=[-C(HO)=C(CO_2H)-NH-]$, liefert. Diese geht unter dem Einflufs starker Oxydationsmittel in das Indigblau über. Die Bildung des letzteren aus Dinitrodiphenyldiacetylen, $C_6H_4=[-C\equiv C-C\equiv C-C_6H_4-NO_2, -NO_2]$, erklärt sich in ähnlicher Weise.

Ad. Baeyer und F. Bloem (4) berichteten über die Erzeugung von *Indigo* (5) aus *o-Amidoacetophenon* (6) resp. von *Bromindigo* aus der in der Seitenkette gebromten Verbindung. — Zur Darstellung von *Esobromacetyl-o-amidoacetophenon* (7), $C_6H_3Br=[-COCH_3, -NHCOCH_3]$, versetzt man am besten eine Lösung des Acetyl-o-amidoacetophenons (6) in Eisessig mit der erforderlichen Menge Brom, giefst in Wasser, behandelt die ausgeschiedenen feinen Nadeln zur Befreiung von überschüssigem Brom mit schwefliger Säure und krystallisirt aus Alkohol um. Die feinen, verfilzten, farblosen, bei 160° schmelzenden Nadeln lösen sich leicht in heifsem, schwerer in kaltem Alkohol, sehr schwer in Wasser. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat

(1) JB. f. 1883, 827. — (2) Vgl. die Nomenclatur von Baeyer, diesen JB. S. 12. — (3) Ber. (Ausz.) 1884, 172; Bull. soc. chim. [2] 42, 320 (Corresp.). — (4) Ber. 1884, 963. — (5) Deutsches Reichs-Patent Nr. 21592 vom 12. Aug. 1882; JB. f. 1883, 1817. — (6) JB. f. 1882, 949. — (7) Vgl. Ad. Baeyer's Nomenclaturvorschläge, diesen JB. S. 12.

in warmer alkoholischer Lösung liefern sie Monobromisatin (Schmelzpunkt 250°), wonach der Körper das Brom im Benzolkern und zwar in p-Stellung zur Amidogruppe enthält, also *m-Brom-o-Acetylamidoacetophenon* ist. — Ein sowohl im Kern als in der Seitenkette gebromtes Derivat, das *ω-Dibrom-m-Brom-o-acetylamidoacetophenon* (1), $C_6H_3Br=[-COCHBr_2, -NHCOCH_3]$, entsteht bei vollständiger Bromirung des Acetyl-o-amidoacetophenons in Chloroform- oder Schwefelsäurelösung oder durch Bromdämpfe. Am zweckmäfsigsten setzt man die Acetylverbindung unter Jodzusatz 5 Tage lang Bromdämpfen aus, zerreibt die krystallinische Masse mit einer Lösung von schwefliger Säure, löst das resultirende gelbliche Pulver in Chloroform und fällt mit Alkohol. Die erhaltenen gelblichen Krystallkörner bräunen sich bei 180° und schmelzen unter Schwärzung bei etwa 185°. Auch dieser Körper liefert bei der Oxydation mit übermangans. Kalium Monobromisatin. Zur Abspaltung der Acetylgruppe kocht man die Substanz (5 g) mit Alkohol (40 ccm), Wasser (20 ccm) und Bromwasserstoffsäure (20 ccm) vom Siedepunkte 125° bis zur völligen Lösung unter Rückflufs. Die erkaltete gelbe Flüssigkeit läfst beim Eingiefsen in Wasser *ω-Dibrom-m-Brom-o-amidoacetophenon*, $C_6H_3Br(NH_2)COCHBr_2$, in Gestalt feiner, verfilzter, orangegelber Nadeln ausfallen. Dieselben schmelzen nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zersetzung bei 140 bis 145° und verkohlen bei weiterem Erhitzen. Von Alkohol, Aether und ähnlichen Lösungsmitteln werden sie leicht, von Wasser schwer aufgenommen. Die Behandlung mit Essigsäureanhydrid liefert wieder die ursprüngliche Acetylverbindung. Beim Kochen des ω-Dibrom-m-Brom-o-acetylamidoacetophenons mit concentrirter Salzsäure am Rückflufskühler bis zur völligen Lösung entsteht *ω-Dichlor-m-Brom-o-amidoacetophenon*, $C_6H_3Br(NH_2)COCHCl_2$, das aus der gelbrothen Flüssigkeit durch Wasser in feinen, verfilzten, orangegelben Nädelchen gefällt wird. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet es glänzende, hellorangegelbe Nadeln oder dünne Prismen vom

(1) Vgl. Ad. Baeyer's Nomenclaturvorschläge, dieser JB. S. 12.

Schmelzpunkt 110 bis 120°. Die Substanz sublimirt bei höherer Temperatur gröfstentheils unzersetzt in Nadeln, sie löst sich leicht in Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln, schwer in Wasser. Die *Salze* mit Säuren werden durch Wasser zersetzt. Aus der *Diazoverbindung* entsteht beim Kochen mit Wasser ein in schönen glänzenden Blättchen krystallisirendes Product. Die in der Siedehitze bereitete Lösung des ω-Dibrom-m-Brom-o-acetylamidoacetophenons in verdünnter Natronlauge scheidet nach dem Erkalten beim Schütteln mit Luft *Bromindigo* in feinen Nadeln ab. Ebenso verhält sich die nicht acetylirte Verbindung. Das Filtrat vom Bromindigo giebt nach dem Ansäuern an Aether *Bromisatin* ab. Säuert man vor der Farbstoffbildung an, so fällt *Bromindirubin* (1) aus. Baeyer und Bloem erklären diese Erscheinungen durch die Annahme, dafs die durch Kochen mit Natronlauge aus dem Tribromide entstandene Lösung die Bromsubstitutionsderivate der Isatinsäure oder des Indoxyls enthalte und dafs aus dem Bromindoxyl bei Einwirkung der Luft Bromindigo entstehe, während bei Zusatz einer Säure das frei werdende Bromisatin mit dem Bromindoxyl Bromindirubin erzeuge. Die Ausbeute an *Bromindigo*, $(C_6H_3Br=[-CO-\overset{\|}{C}-NH-])_2$, wird gröfser bei Anwendung von kohlens. Natrium statt des Aetznatrons. — Uebergiefst man ω-Dibrom-m-Brom-o-acetylamidoacetophenon mit Alkohol und setzt alkoholische Kalilauge zu bis zur völligen Lösung, so erzeugt Wasser keine Fällung; Salzsäure scheidet ein Oel ab, das leicht veränderlich ist und beim Kochen mit Salzsäure ein Gemenge von gebromtem Indigo und Indirubin liefert, nicht aber mit Natronlauge. Danach halten Dieselben das Oel für ein *gebromtes Indoxyl* von der Constitution $C_6H_3Br=[-C(OH)=CBr-NH-]$. Das ω-Dichlor-m-Brom-o-amidoacetophenon verhält sich genau ebenso wie das Tribromderivat.

C. Forrer (2) untersuchte eingehender das *Indirubin (Indigpurpurin)*, welches Er nach der Methode von Baeyer (3)

(1) Für Indirubin siehe JB. f. 1883, 836. — (2) Ber. 1884, 975. — (3) JB. f. 1881, 500 (aus Isatin und Indoxyl).

aus Isatin und Indoxylsäure darstellte. Das erhaltene Product war ein leichtes, braunrothes Pulver, in Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln mit purpurvioletter Farbe ziemlich leicht, in Eisessig und Essigsäureanhydrid leichter löslich. Die grauschwarze Lösung in starker Schwefelsäure wird beim Erwärmen unter Entstehen einer Sulfosäure violett. Das Indirubin läfst sich aus Alkohol umkrystallisiren. — Beim Kochen mit Eisessig und Zinkstaub entsteht zuerst ein *Indirubinweifs*, das an der Luft in Berührung mit Alkalien sofort wieder in Indirubin übergeht. Setzt man die Reduction dagegen weiter fort, so entsteht ein krystallisirendes, an der Luft farblos bleibendes und gegen Salzsäure beständiges Product, das den Namen *Indileucin* erhält. Um dieses zu gewinnen, trägt man in ein kochendes Gemisch von 10 g Indirubin und 150 g Eisessig innerhalb einer Stunde 100 g Zinkstaub ein und kocht noch weiter 6 Stunden unter abwechselndem Zusatz von etwas Salzsäure und Zinkstaub. Die in der Kälte sich ausscheidende feste Masse wird mit heifsem salzsäurehaltigem Alkohol ausgezogen, aus welchem das Indileucin, $C_{16}H_{12}N_2O$ (?), sich in farblosen, glänzenden Nädelchen abscheidet. Dasselbe bräunt sich oberhalb 220°, sintert langsam zusammen und ist bei 260° völlig zersetzt. Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol lösen es schwer, Aceton und Eisessig leichter. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Wasser nicht gefällt. Bromdämpfe scheiden aus einer Eisessiglösung unter successiver Blau-, Grün- und Braunfärbung krystallinische Producte ab, die noch zu untersuchen sind. Aus einem Gemisch der kalten Eisessiglösungen der beiden Componenten schiefsen orangefarbige Krystalle der *Pikrinsäureverbindung* $C_{16}H_{12}N_2O . C_6H_2(NO_2)_3(OH)$ an. Indileucin zeigt sehr schwach basische Eigenschaften. Aufserdem verhält es sich wie ein Phenol oder ein sehr beständiges Lacton, indem es sich zwar nicht in wässerigen Alkalien löst, andererseits aber aus der Lösung in alkoholischer Kalilauge durch Wasser nicht gefällt wird. Eisenchlorid ruft in der Alkohol- oder Eisessiglösung zunächst eine gelbgrüne, dann eine gelbe Färbung hervor. Die Eisessiglösung wird durch salpetrige Säure tief orange gefärbt

und läfst dann auf Wasserzusatz blafsrothe Flocken fallen. — Den *Methyläther* $C_{16}H_{11}(CH_3)N_2O$ des Indileucins erhält man, wenn 1 g Indileucin mit 10 g Alkohol, 2 g Natriumalkoholatlösung (enthaltend 5 Proc. Natrium) und überschüssigem Jodmethyl $^1/_4$ Stunde auf 80 bis 85° erwärmt wurde, durch Wasserzusatz als körnig krystallinische Substanz. Aus einer durch späteren Zusatz von etwas Ligroin gereinigten Benzollösung hinterbleibt er beim Verdunsten in schwach gefärbten Krystallen, die sich aus Aether umkrystallisiren lassen. Der Körper löst sich leicht in Aether, Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln und erscheint aus Alkohol in grofsen, glasglänzenden, anscheinend klinorhombischen Prismen, die unter Zersetzung bei 191 bis 192° schmelzen. Alkoholisches Kali verseift ihn in der Wärme. — Ein Gemenge von *Acetylverbindungen* des Indileucins entsteht bei 4 stündigem Erhitzen von 1 Thl. Indileucin mit 3 Thln. essigs. Natrium und 20 Thln. Acetanhydrid auf 70 bis 80°. Wasser fällt ein allmählich erstarrendes Harz, aus dessen Benzollösung Aether ein Gemenge von Acetylverbindungen als Krystallmehl niederschlägt. Aus einer warmen ätherischen Lösung erschienen zuerst wenige farblose, bei 256° unter Zersetzung schmelzende Täfelchen, sodann Nadeln vom Schmelzpunkt 155 bis 160° und einer Zusammensetzung, die zwischen der des Di- und Triacetylderivates in der Mitte lag. Läfst man dagegen vor dem Erwärmen auf 70 bis 80° das obige Gemisch zunächst etwa 10 Tage stehen, so fällt Wasser ein in Benzol wenig lösliches Product, das nach dem Waschen mit warmem Benzol aus Chloroform in stark gelbgefärbten, flachen Nadeln krystallisirt. Die Zusammensetzung des bei 277 bis 278° schmelzenden Körpers spricht für ein *Triacetylindileucin*, doch deutet die gelbe Farbe noch auf eine andere Veränderung des Indileucins aufser der Acetylirung hin. — Bei 6 stündigem Erhitzen von 0,5 g Indileucin mit 25 g 30 procentigem Ammoniak auf etwa 200° resultirten braune Oeltropfen, die krystallinisch erstarrten und beim Umkrystallisiren aus Benzol farblose Nadeln vom Schmelzpunkte 209 bis 210° sowie basischen Eigenschaften ergaben.

---

### Alkohole der Fettreihe.

S. Pagliani und A. Emo (1) stellten Versuche über die Absorption des *Ammoniakgases* durch *Alkohole (Aethyl-,* primären *Propyl-* und *Isobutylalkohol)* bei 20 bis 23° an. Diese Alkohole lösen Ammoniak viel schwerer als Wasser, und zwar um so schwerer, je höher das Molekulargewicht ist.

B. Pawlewski (2) studirte die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Gemische von *Alkoholen der Fettreihe* und *Aethylchlorocarbonat.* Bei mehrstündigem Stehenlassen eines Gemisches von *Propylalkohol* (1 Mol.), Aethylchlorocarbonat (1 Mol.) und Aluminiumchlorid in bedeutendem Ueberschusse erstarrt die Masse krystallinisch. In der Wärme verflüssigt sich das Ganze unter sehr lebhafter Reaction, die bald nachläfst. Als nun mit Wasser und 10 Proc. Salzsäure zerlegt und die Oelschicht nach dem Trocknen fractionirt destillirt wurde, ergab sich *Aethylpropylcarbonat,* $CO_3(C_2H_5, C_3H_7)$, als eine bei 145,6° (corrigirt) siedende Flüssigkeit, welche bei 20° ein spec. Gewicht von 0,9532, auf Wasser von gleicher Temperatur und von 0,9516 auf solches von + 4° bezogen, zeigte.

L. M. Norton und C. O. Prescott (3) studirten eingehend die Methode der continuirlichen *Aetherification* des *Aethylalkohols* (4) durch Schwefelsäure und wendeten diese Methode auch auf andere *Alkohole*, sowie Gemische von Alkoholen an. — *Aethylalkohol* von 90 Proc. lieferte die beste Ausbeute an *Aethyläther* bei einer Versuchstemperatur von etwa 145°. Bei 160° beginnt sich schweflige Säure zu entwickeln und es treten auch andere Gase auf, während nur wenig Aether mehr entsteht. — *Propylalkohol* liefert bei 135° unter schwacher Entwicklung von schwefliger Säure *Propyläther* (5) in sehr guter Ausbeute. — *Isobutylalkohol* wird bei 120 bis 135° zersetzt, ohne den Aether zu bilden. — *Isoamylalkohol* er-

(1) Ann. Phys. Beibl. 8, 18. — (2) Ber. 1884, 1606. — (3) Am. Chem. J. 6, 241. — (4) JB. f. 1850, 456; f. 1851, 510 f.; f. 1854, 557. — (5) JB. f. 1869, 359.

giebt schon sehr wenig über 100° eine heftige Reaction; unter 140° entstehen Theer, schweflige Säure und Kohlenwasserstoffe der Methylenreihe, aber kein *Isoamyläther*. — Behandelt man ein Gemisch von Methyl- und Aethylalkohol (je 1 Mol.) bei 140° mit Schwefelsäure in der üblichen Weise (1), so entsteht in guter Ausbeute *Methyläthyläther* (2) neben Aethyl- und anscheinend Methyläther. — Aethyl- und Propylalkohol, im Verhältnifs gleicher Moleküle gemischt, ergeben Aethyläther und *Aethylpropyläther* (3). — Ein Gemisch von Aethyl- und Isobutylalkohol ergiebt unter denselben Erscheinungen, wie sie letzterer allein zeigt, keinen gemischten Aether. — Die Bildung von *Methylisoamyläther* aus einem Gemisch beider Alkohole, über welche Williamson (2) berichtete, konnten Dieselben für 135 bis 140° nicht bestätigen. Es traten die beim Isoamylalkohol schon beobachteten Erscheinungen auf.

G. Bertoni und F. Truffi (4) haben jetzt auch (5) den *normalen Propyl-* und den *Isobutylalkohol* durch doppelte Umsetzung mit Amylnitrit in molekularen Verhältnissen in ihre *Nitrosoäther* übergeführt. Man unterstützt die Reaction durch gelindes Erwärmen. Auch *Allylalkohol* läfst sich so ätherificiren. Die Aetherification eines Alkohols durch Umsetzung mit einem Alkylnitrit nennen Dieselben *Nitrification*. Die Alkohole werden in dem Mafse wie ihr Molekulargewicht zunimmt und die Siedepunkte steigen schwieriger ätherificirt, und zwar wird die Differenz für je eine Methylgruppe durch eine constante Zahl oder ein Multiplum derselben ausgedrückt. Zwischen Aethyl- und Propylalkohol jedoch gilt diese Regel nicht. Bei der Ueberführung der Alkohole der Fettreihe in ihre Salpetrigsäureäther fällt der Siedepunkt constant um 40° oder ein Vielfaches oder einen Bruch davon, beim Aethylalkohol beträgt indefs die Differenz 60°. — Jeder Salpetrigsäureäther löst sich bei — 10°

(1) JB. f. 1850, 456; f. 1851, 510 f.; f. 1854, 557. — (2) JB. f. 1851, 511. — (3) JB. f. 1869, 359. — (4) Gazz. chim. ital. **14**, 23. — (5) JB. f. 1882, 646.

in Schwefelsäuremonohydrat oder in einem Gemenge desselben mit Glycerin unverändert auf. Erhitzt man nach einigen Tagen zum Kochen, so entweichen keine rothen Dämpfe. Die Flüssigkeit enthält sodann eine *Pyridinbase*.

V. Merz und K. Sasiorowski (1) berichteten über die directe Ueberführung von Gliedern der *Aethylalkoholreihe* in *Amine*. *Methyl-*, *Aethyl-*, *Isobutyl-*, *Octyl-* und *Caprylalkohol* ergeben beim Erhitzen mit Chlorzinkammoniak die *Mono-*, *Di-* und *Trialkylamine*. *Isobutylalkohol* mufs zu dem Ende mit 2 bis 2,5 Thln. Chlorzinkammoniak 16 Stunden lang auf 260 bis 280° erhitzt werden. Zur Isolirung der entstandenen Butylamine wurde das Reactionsproduct in Salzsäure und Wasser gelöst, die Flüssigkeit mit Wasserdampf destillirt, die rückständige Lösung mit Natronlauge übersättigt, mit Wasserdampf destillirt, das übergehende Oel in Salzsäure aufgefangen, die so erhaltene Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol in der Wärme erschöpft, das Filtrat verdampft, der Rückstand wieder mit Alkohol aufgenommen, dessen Verdampfrückstand mit Kalilauge zersetzt, das auftretende Oel getrocknet und rectificirt. Es ergaben sich *primäres*, *secundäres* und in geringer Menge *tertiäres Isobutylamin* (*Mono-*, *Di-* (2) und *Triisobutylamin* (3)). Behufs der Isolirung der tertiären Base wurde der von 170 bis 195° siedende Antheil in salzs. Lösung mit Ferrocyankalium gefällt und der Niederschlag mit Lauge zersetzt, während das secundäre Amin aus den von 110 bis 170° siedenden Portionen nach der Vorschrift von Ladenburg (2) mit Hülfe der Nitrosoverbindung zur Abscheidung kam. Chlorzinkammoniak wirkt bei 200 bis 220°, Chlorcalciumammoniak und Salmiak bei 280° nur wenig auf den Isobutylalkohol ein, wobei primäres Butylamin auftritt. — *Normaler Octylalkohol* (10 Thle.) ergab, mit Chlorzinkammoniak (17 Thln.) 16 Stunden lang auf 280° erhitzt, bei späterer Verarbeitung des Reactionsproductes in der oben beschriebenen Weise das bei 185 bis 187° siedende *Monooctylamin* (4),

(1) Ber. 1884, 623. — (2) JB. f. 1879, 408. — (3) Daselbst, 404. — (4) JB. f. 1879, 494.

dessen *Chloroplatinat*, $(C_8H_{17}NH_2 . HCl)_2 . PtCl_4$, aus Alkohol in gelben Blättchen krystallisirte. Bei Verarbeitung des Reactionsproductes schwimmt nach der Destillation der salzsauren Flüssigkeit mit Wasserdampf auf der, das primäre Amin enthaltenden wässerigen Flüssigkeit, ein Oel, welches mit Natronlauge geschüttelt eine breiige Masse lieferte. Diese wurde mit Aether ausgezogen und dessen Verdunstungsrückstand rectificirt. Neben wenig primärem Octylamin ergaben sich dabei *Di-* und *Trioctylamin*. Der von 300 bis 350° destillirende Theil liefs, mit Eis gekühlt, die secundäre Base auskrystallisiren, während die tertiäre ölig blieb. Die bei niedriger Temperatur abgeprefsten Krystalle siedeten bei 297 bis 298°, ihr Schmelzpunkt lag bei 36,5°. Dieses *Dioctylamin* löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Es riecht auffallend wie Talg. Das *Chlorhydrat*, $(C_8H_{17})_2NH . HCl$, ist in Wasser kaum, in Aether wenig, in Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus letzterem in farblosen Blättchen. Das *Chloroplatinat*, $[(C_8H_{17})_2NH . HCl]_2 . PtCl_4$, krystallisirt aus warmem Alkohol in hellgelben, in Wasser fast unlöslichen Blättchen. Das von 360 bis 370° siedende, farblose, hygroskopische Oel war laut Analyse *Trioctylamin*, $(C_8H_{17})_3N$. Dasselbe löst sich in Aether und absolutem Alkohol, nur wenig dagegen in warmem Weingeist, es kann daher durch Behandlung mit letzterem weiter gereinigt werden. Alsdann siedet es bei 365 bis 367° und erstarrt langsam zu einer weifsen krystallinischen Masse. Das *Chloroplatinat*, $[(C_8H_{17})_3N . HCl)_2 . PtCl_4]$, scheidet sich aus einem Gemisch von Weingeist und Aether als bräunliches Oel ab. Das secundäre und das tertiäre Amin entstanden bei obiger Reaction in überwiegender Menge. — Als *Caprylalkohol* mit Chlorzinkammoniak (1,7 Thln.) 16 Stunden erhitzt und das Product mit Salzsäure und Wasser destillirt worden war, ergaben sich im Rückstand gleichfalls eine ölige und eine wässerige Schicht. Die wässerige Schicht enthielt primäres *Caprylamin*, die ölige Basen, deren unter 200° übergehender Theil sich gröfstentheils in verdünnter Salzsäure löste. Diese Lösung enthielt etwas primäres Caprylamin und *Dicaprylamin*, welches von 270 bis 280° siedet. Letzteres ist ein farb-

loses Oel, das *Chlorhydrat* ein weifses krystallinisches, in Weingeist lösliches Salz. Das *Platinsalz* scheidet sich aus Weingeist als braunes zähes Oel ab. Das *Golddoppelsalz*, $(C_8H_{17})_2NH.HCl.AuCl_3$, krystallisirt aus Weingeist beim Verdunsten in goldgelben Blättchen. Bei der Rectification des obigen, in verdünnter Salzsäure unlöslichen basischen Oeles ergab sich eine beträchtliche, von 360 bis 370° übergehende Fraction, das *Tricaprylamin*, $(C_8H_{17})_3N_7$. Dies löst sich leicht in Weingeist und liefert in dieser Lösung ein rothbraunes, öliges *Chloroplatinat*, $[(C_8H_{17})_3N.HCl]_2.PtCl_4$. — *Aethylalkohol* und Chlorzinkammoniak (1 Mol.) reagiren schwach bei 200 bis 220°, ausgiebig bei 260° auf einander, unter Bildung von *Mono-*, *Di-* und Triäthylamin. Das reine Gemisch der Chlorhydrate dieser Basen wurde in gleicher Weise wie bei den Versuchen mit Butylalkohol isolirt. Der von 100 bis 180° siedende Theil der Basen roch stark nach Pyridin. — Chlorzinkammoniak wirkt auf *Methylalkohol* schon bei 200 bis 220° beträchtlich ein. Es ergaben sich *primäres*, secundäres und tertiäres *Methylamin*.

M. Wallach (1) hat in Fortsetzung Seiner (2) Arbeit über den *Kohlensäureäther* des *Isohydrobenzoïns* diesen auch durch Erwärmen von Chlorkohlensäureäther mit der Natriumverbindung des Isohydrobenzoïns dargestellt, welche letztere aus ätherischer Lösung mittelst Natriumamalgam zu erhalten war, und zwar in Gestalt eines weifsen pulverigen Niederschlags (neben dem wahrscheinlich ein *isomeres Isohydrobenzoïn* sich bildet : grofse glänzende weifse Prismen vom Schmelzpunkt 124 bis 125°). — In analoger Weise erhält man mittelst der Natriumverbindung des *Hydrobenzoïns*, die übrigens aus Benzollösung bereitet werden mufs, *Kohlensäure-Hydrobenzoïnäther*, einen in langen spiefsigen Nadeln krystallisirenden, in Alkohol und Aether leicht löslichen, bei 126° schmelzenden Körper. — Auf die Natriumverbindung des *Aethylenalkohols* (direct mittelst Natrium zu erhalten) wirkt Chlorkohlensäureäther in ätherischer Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, unter Entstehung von

(1) Ann. Chem. **226**, 77. — (2) JB. f. 1882, 656.

*Aethylendikohlensäure-Aethyläther*, $C_2H_4(OCO_2C_2H_5)_2$, eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch und dem Siedepunkt 225 bis 227°. Bei längerem Kochen zersetzt sich dieselbe unter Auftreten von Kohlensäureäther. — Auch einige zweiwerthige Phenole (1) resp. ihre Natriumverbindungen wurden von Ihm in ihrem Verhalten gegen Chlorkohlensäureäther untersucht. Aus Brenzcatechin erhielt Er den schon von Bender (1) beobachteten Körper : *Kohlensäure-Brenzcatechinäther*, $C_6H_4(=O_2=)CO$, in vierseitigen Prismen vom Schmelzpunkt 118° und Siedepunkt 225 bis 230°; aus Resorcin ferner (in alkoholischer oder ätherischer Lösung) *Resorcindikohlensäure-Aethyläther*, $C_6H_4(OCO_2C_2H_5)_2$, in Gestalt eines farblosen dicken, in Alkohol und Aether leicht löslichen Oeles vom Siedepunkt 298 bis 302° (unter 200 bis 220 mm Druck bei 258 bis 260°). Dasselbe zersetzt sich bei andauerndem Kochen unter Bildung von *Monoäthylresorcin* (Siedepunkt 235 bis 240°). Der schon von Bender (2) erhaltene *Hydrochinondikohlensäure-Aethyläther*, $C_6H_4(OCO_2C_2H_5)_2$ (Siedepunkt 310°), welchen Dieser *Dikohlensäurephenylen-Diäthyläther* nannte, zersetzt sich analog beim Kochen in ein bei 245 bis 250° siedendes Oel, der Hauptsache nach *Monoäthylhydrochinon*. Orcin liefert *Orcindikohlensäure-Aethyläther*, $C_6H_3[CH_3,(OCO_2C_2H_5)_2]$, in Gestalt eines dicken, bei 310 bis 312° siedenden Oeles, welches sich wie die obigen Aether bei anhaltendem Kochen zersetzt.

A. Fölsing (3) setzte die Untersuchungen von E. Sapper (4) über die Einwirkung der *Halogenwasserstoffsäuren* auf *zusammengesetzte Aether* fort, indem Er die Einwirkung von *Bromwasserstoff* auf die *Aetherester* von *Oxysäuren* der fetten und der aromatischen Reihe (*Glycolsäure* und *Salicylsäure*) studirte. Von Aetherestern der Glycolsäuren kamen in Betracht je der *Methyl-* und *Aethylester* der *Methylo-* und der *Aethyloglycolsäure*. Zu ihrer Darstellung dienten die bezüglichen Ester der Monochloressigsäure, welche mit der berechneten Menge krystalli-

(1) Vgl. Bender, JB. f. 1880, 614. — (2) Daselbst. — (3) Ber. 1884, 484. — (4) JB. f. 1882, 639 f.

sirten Natriumalkoholats unter starker Kühlung in einer Wasserstoffatmosphäre zusammengebracht und später auf dem Wasserbade erwärmt wurden. Nach beendeter Reaction leitete Fölsing Kohlensäure ein, setzte trockenen Aether zu und fractionirte das Filtrat. Die Aetherester der Salicylsäure mit zwei gleichen Alkylen liefsen sich bei 100° im geschlossenen Rohre aus trocknem basisch salicyls. Kalium und den Jodalkylen herstellen. Die Ester mit verschiedenen Alkoholradicalen wurden aus den soeben erwähnten Körpern durch Verseifen mit Kaliumhydrat, Abscheiden der Säure mit Salzsäure, Aufnehmen derselben mit absolutem Alkohol, Einleiten von Salzsäuregas in diese Lösung, Fällen mit Wasser und fractionirtes Destilliren (zuletzt im Vacuum) gewonnen. Die genannten Aetherester absorbirten auch in der Kälte (Kältemischung) nur etwa ein Aeq. Bromwasserstoff, welches langsam in der Kälte, rasch in der Hitze, unter Bildung seines Aeq. organischer Säure, das Bromid des Alkoholradicales erzeugt. Es wird also zuerst das in das Carboxyl eingetretene Alkyl verdrängt. Leitet man nun unter Erhitzen von neuem Bromwasserstoff ein, so wird auch das alkoholische Hydroxyl hergestellt, somit der Oxysäure auch das zweite Alkyl entzogen.

W. Fossek (1) machte eine vorläufige Mittheilung über die Synthese *zweiwerthiger Alkohole* durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf äquimolekulare Gemenge von *Isobutyraldehyd* mit anderen *Aldehyden*. Die Reaction verläuft analog wie bei der Darstellung des Diisopropyläthylenglycols (2). Dieselben Körper entstehen beim Versetzen der gemischten alkoholischen Lösungen der Aldehyde mit Natriumamalgam. Sie sind sämmtlich krystallinisch, in Wasser, Alkohol und Aether löslich und unzersetzt destillirbar. Das mit *Acetaldehyd* sich ergebende *Methylisopropyläthylenglycol*, $CH_3-CH(OH)-CH(OH)-CH(CH_3)_2$, ist bei Zimmertemperatur eine dicke Flüssigkeit, welche nahe bei 0° zu einem Krystallkuchen erstarrt und bei 204 bis 208° siedet.

(1) Monatsh. Chem. 5, 119; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 89, 563. — (2) JB. f. 1883, 951.

*Isobutylisopropyläthylenglycol*, $(CH_3)_2CH-CH_2-CH(OH)-CH(OH)-CH(CH_3)_2$, aus Isobutyr- und *Isovaleraldehyd* erhalten, bildet lange, bei 80 bis 81° schmelzende Nadeln. *Phenylisopropyläthylenglycol*, $C_6H_5-CH(OH)-CH(OH)-CH(CH_3)_2$, wird aus Benzaldehyd und Isobutyraldehyd gewonnen. Es stellt in Benzol lösliche, bei 81 bis 82° schmelzende Krystalle vor. — Ein Gemenge von Aceton und Isobutyraldehyd ergiebt mit alkoholischer Kalilösung geringe Mengen eines bei 94° schmelzenden, krystallinischen Körpers.

D. Klein (1) berichtete weiter (2) über das Verhalten mehratomiger Alkohole gegen *Borsäure* und *Borax*, sowie ferner gegen *Parawolframate*. *Dulcit* zeigt in gesättigter Lösung gegen Borax genau dasselbe Verhalten wie Mannit (2). Dulcit an sich reagirt neutral auf Lackmus, Borax stark alkalisch, ein geeignetes Gemisch beider (weniger als 1/2 Mol. Borax auf 1 Mol. Dulcit) stark sauer. Gemischte Lösungen von Borax und Dulcit sind optisch inactiv. Verdünnt man eine sauer reagirende Dulcit-Boraxlösung stark mit Wasser, so wird sie neutral. *Parawolframs. Natrium* bietet mit Dulcit dieselben Erscheinungen wie mit Mannit. Eine neutral reagirende, concentrirte, wässerige Lösung des Salzes wird durch Kochen mit einer gesättigten Dulcitlösung stark sauer. Die Flüssigkeit ist optisch inactiv. Die Löslichkeit des Dulcits in Wasser wird sehr durch Parawolframate, noch mehr durch Borax vergröfsert. Alle nicht condensirten, *polyatomigen* Alkohole zeigen gegen alle Diborate und die löslichen Parawolframate das beschriebene Verhalten. Die zum Hervorbringen der sauren Reaction erforderlichen Mengen der Alkohole fallen mit dem Wachsen der Atomicität der Alkohole. Dabei findet für die optisch activen eine Steigerung des Rotationsvermögens statt. *Alkoholsäuren* von hohem Molekulargewicht zeigen ein, dem der polyatomigen Alkohole ähnliches Verhalten, wenn sie hochatomig sind, so z. B. die *Schleimsäure*. Mit Borsäurelösungen geben die mehratomigen Alkohole

(1) Compt. rend. 99, 144. — (2) JB. f. 1878, 517, 1052.

dieselbe Reaction wie der Mannit (1). Dabei spielt die Atomicität die gleiche Rolle wie bei den Versuchen mit Borax. Nach Klein erklären sich die mitgetheilten Beobachtungen durch die Bildung von Aethersäuren, welche mehr Alkali zur Neutralisation verbrauchen, als die in Betracht kommenden Mineralsäuren an sich. Die *Baryumsalze* der mit Dulcit und Mannit erhaltenen Körper sind nicht krystallisirbar.

S. Przybytek (2) erhielt zufolge einer vorläufigen Mittheilung aus dem durch Vereinigung von *Diallyl* mit unterchloriger Säure entstehenden *Dichlorhydrin*, $C_6H_{10}(OH)_2Cl_2$, unter der Einwirkung von Aetzkali ein *Dioxyd* der Formel $CH_2$–CH–$CH_2$–$CH_2$–CH–$CH_2$ (je zwei C durch O verbunden) als farblose, bei 181 bis 182° siedende Flüssigkeit. Dasselbe verbindet sich mit Wasser zu einem *Hexylerythrit*, $C_6H_{10}(OH)_4$, der mit Ballo's (3) *Glycerythrin* identisch zu sein scheint, mit Salzsäure zu einem nicht näher untersuchten Chlorhydrin. Aus Magnesium- und Kupfersalzen fällt das Dioxyd die Oxyde oder basischen Salze aus.

O. Stadler (4) untersuchte das Verhalten der *Mercaptane* gegen *Diazokörper*. *Aethylmercaptan* und *Diazobenzolmonosulfosäure* liefern in Gegenwart von etwas verdünnter Natronlauge und unter Kühlung mit Eis einen schön gelben, voluminösen, höchst unbeständigen Körper. Ein Rest desselben scheidet sich aus dem Filtrate in schönen, gelben, kleinen Nädelchen aus. Der Körper löst sich sehr leicht in Wasser, etwas schwerer in Alkohol. Mit beiden Flüssigkeiten zersetzt er sich schon in der Kälte. Beim Erhitzen für sich verpufft nur die frisch bereitete Substanz mit ziemlicher Heftigkeit. Wahrscheinlich ist die Verbindung ein Diazokörper von der Formel $C_6H_4(SO_3Na)$–N=N–S–$C_2H_5$, wozu auch die Resultate der Analyse stimmen. Mit Alkohol gekocht ergiebt das Product das *Natriumsalz* der *Sulfosäure* des *Aethylphenylsulfids*, $C_6H_4(SO_3Na)$–S–$C_2H_5$. — *Diazobenzol-*

(1) JB. f. 1878, 517, 1052. — (2) Ber. (Ausz.) 1884, 314. — (3) Dieser JB.: Pflanzenchemie. — (4) Ber. 1884, 2075.

*chlorid* liefert in wässeriger Lösung mit Aethylmercaptan ein in Aether lösliches, leicht explodirendes Oel. Bei der Destillation, bei welcher häufig Explosion erfolgte, ergab dasselbe *Aethyldisulfid*, $(C_2H_5)_2S_2$, und *Aethylphenylsulfid*, $C_6H_5-S-C_2H_5$. Stadler legt dem Oele die Formel $C_6H_5-N_2-S-C_2H_5$ bei. — Versuche mit *Methylmercaptan* ergaben ähnliche Resultate.

V. Meyer (1) stellte Untersuchungen über die *Isomerie* in der *Thiophenreihe* an. In der Formel (2) S=[-CH=CH-CH=CH-] des Thiophens, welche die Existenz je zweier isomerer *Monoderivate* voraussagt, erhalten die dem Schwefel benachbarten Stellen die Bezeichnung $\alpha$, während die entfernteren mit $\beta$ benannt werden. Es läfst sich durch Sulfonirung des *Dibromthiophens* $C_4H_2Br_2S$ (3) dessen *Monosulfosäure* $C_4HBr_2S(SO_3H)$ und aus dieser mittelst Natriumamalgams eine von der seither bekannten (4) verschiedene *Thiophenmonosulfosäure*, $C_4H_3S(SO_3H)$, erhalten. J. Langer (5) hat die Darstellung dieser Säure und aus ihr gewonnene Derivate näher beschrieben. Das Dibromthiophen vermag auch eine *Disulfosäure*, $C_4SBr_2(SO_3H)_2$, zu geben, die ein sehr beständiges, schön krystallisirendes *Anhydrid* $C_4SBr_2$=[$-SO_2-O-SO_2-$], liefert. Es ist daher wahrscheinlich, dafs die Säure die Sulfogruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen, also in den $\beta$-Stellen enthalte, dafs sie : S=[-CBr=C($SO_3H$)-C($SO_3H$)=CBr-] sei. Die andere bekannte (4) Monosulfosäure bezeichnet Meyer mit $\alpha$-. Die neuerdings auf Meyer's Veranlassung dargestellte, noch nicht beschriebene $\alpha$-($p$-) Modification der *Thiophendisulfosäure* ergab bisher in keiner Weise ein Anhydrid. Der Verlauf der besprochenen Reactionen ist ebenso glatt, wie in der aromatischen Reihe.

Nach Demselben (6) gelingt es bei der Darstellung des *Thiophens* (7) aus *Theerbenzol* leicht, direct ein reines Präparat zu erzielen, wenn man die zum Ausschütteln des Benzols dienende Säuremenge beschränkt. Als geeignete Vorschrift ergab

(1) Ber. 1884, 1563. — (2) JB. f. 1883, 850, 1770. — (3) Daselbst, 1770; dieser JB. S. 914. — (4) JB. f. 1883, 1771. — (5) Dieser JB. : Sulfosäuren. — (6) Ber. 1884, 2641. — (7) JB. f. 1883, 850, 1769.

sich die folgende : 400 kg reines, innerhalb $^1/_2$ Grades destillirendes Theerbenzol werden 2 Stunden mit 16 kg concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, die abgezogene schwarze Säureschicht wird in üblicher Weise auf Bleisalz verarbeitet, dieses mit Chlorammonium destillirt und das erhaltene Thiophen umdestillirt.

L. Weitz (1) veröffentlichte : *Beiträge zur Kenntniſs der Thiophengruppe*. Er beschreibt eingehend (2) das Verfahren zur Abscheidung der *Thiophens* aus dem *Theerbenzol*. Handelsbenzol und auch solches Theerbenzol, welches nie mit einer Säure in Contact kam, enthalten beide nur 0,15 bis 0,20 Proc. Thiophen. — Leitet man durch rohes Thiophen etwa 1 Stunde lang feuchtes Chlorgas in lebhaftem Strome und rectificirt nach dem Behandeln mit alkoholischer Kalilauge, dem Waschen mit Wasser und dem Trocknen, so resultiren außer unverändertem Benzol und Thiophen eine bei 130 und eine bei 170° (uncorr.) siedende Fraction, beide den Chlorbenzolen ähnlich riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeiten bildend. Die erstere war *Monochlorthiophen*, $C_4H_3ClS$, die andere *Dichlorthiophen*, $C_4H_2Cl_2S$. Die Indopheninreaction gaben sie sehr schön (3). — Behufs Darstellung von *Tetrachlorthiophen*, $C_4Cl_4S$, wird durch Dibromthiophen (2) unter Eiskühlung Chlorgas geleitet, bis alles Brom vertrieben ist, das Product längere Zeit mit alkoholischer Kalilösung gekocht, gewaschen und nach dem Kochen in ätherischer Lösung mit Thierkohle destillirt. Das Uebergegangene erstarrt zu schönen langen Nadeln, die denen des Tetrabromderivates (4) ähneln und nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 36° schmelzen. — Derselbe untersuchte auch eingehend die *Thiophenmonosulfosäure* (5), die Er in der von Meyer (5) für die Darstellung des reinen Thiophens angegebenen Weise bereitete. Die Säure ist hygroskopisch und reagirt stark sauer. Ihr durch Zerlegung des Bleisalzes mit kohlens. Natrium und Wasser dargestelltes *Natriumsalz*, $C_4H_3S(SO_3Na) . 1 H_2O$, krystallisirt im Vacuum über Schwefelsäure in

(1) Ber. 1884, 792. — (2) JB. f. 1883, 1770. — (3) Vgl. JB. f. 1883, 851, 1770. — (4) Daselbst, 1771. — (5) JB. f. 1883, 851, 1771.

weifsen glänzenden Blättchen. Das *Barymsalz*, $[C_4H_3S(SO_3)]_2$ $Ba.3H_2O$, krystallisirt in leicht löslichen Warzen, das *Silbersalz*, $C_4H_3S(SO_3Ag.).3H_2O$, in weifsen, am Licht sich bald schwärzenden Blättchen. Das *Bleisalz*, $[C_4H_3S(SO_3)]_2Pb.H_2O$ ist kaum krystallinisch, in Wasser leicht löslich und stark hygroskopisch. Das *Calciumsalz*, $[C_4H_3S(SO_3)]_2Ca.xH_2O$, scheidet sich aus Wasser in schönen weifsen, in Wasser leicht löslichen Blättchen aus. *Thiophensulfochlorid* (1), $C_4H_3S(SO_2Cl)$, erhält man in fast theoretischer Ausbeute durch Verreiben des Natriumsalzes mit ein Viertel mehr als der theoretischen Menge Phosphorchlorid, bis die Masse flüssig geworden, fast völliges Verjagen des Phosphoroxychlorids, Eintragen des Rückstandes in Eiswasser, Extrahiren mit Aether, Kochen dieses Auszuges mit Thierkohle und Verjagen des Aethers. Es riecht wie Benzolsulfochlorid und siedet unter Zersetzung oberhalb 200°. Das erhaltene flüssige Thiophensulfochlorid schied bei längerem Stehen in niedriger Temperatur einmal schöne, bei 28° schmelzende und unzersetzt siedende und sublimirende Krystalle ab, die in Wasser unlöslich waren und die Zusammensetzung des Sulfochlorids zeigten. Das *Thiophensulfoamid* (1), $C_4H_3S(SO_2NH_2)$, ergiebt, in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Silbernitrat versetzt, auf vorsichtigen Ammoniakzusatz das *Silbersalz* $C_4H_3S$ $(SO_2NHAg)$ des *Sulfoamides* in weifsen, perlmutterglänzenden Schuppen. Um *Thiophensulfoanilid*, $C_4H_3S(SO_2NHC_6H_5)$, darzustellen, wird das Sulfochlorid mit 2 Thln. Anilin einige Stunden stehen lassen, die Masse mit Aether extrahirt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Es ergeben sich schöne, bei 96° schmelzende, nicht sublimirbare Nadeln. Der *Aethyläther* $C_4H_3S(SO_3C_2H_5)$ der *Thiophenmonosulfosäure* entsteht beim Stehenlassen von frisch bereitetem Natriumäthylat mit der berechneten Menge Thiophensulfochlorid. Der Aetherauszug des mit Wasser behandelten Rohproductes hinterliefs nach dem Trocknen den Körper als gelbliches, schwach weinartig riechendes Oel. — Um *Thiophenmonosulfinsäure*, $C_4H_3S(SO_2H)$, darzu-

(1) JB. f. 1883, 951, 1771.

stellen, reducirt man eine Lösung von Thiophensulfochlorid in mehreren Vol. Alkohol mit Zinkstaub unter Abkühlung, wäscht den sich ergebenden Brei mit Wasser, behandelt den Rückstand mit verdünnter Natronlauge, dampft das Filtrat stark ein, versetzt es in der Kälte mit Salzsäure und nimmt mit Aether auf. Dieser hinterläfst beim Verdunsten die Sulfinsäure als ein gelbliches, stark sauer reagirendes und im Vacuum über Schwefelsäure zu schönen Nadeln erstarrendes Oel. Die in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Säure schmilzt bei 67° und giebt sehr schön die Indopheninreaction. Sie ist sehr unbeständig und läfst sich nicht umkrystallisiren. Das *Silbersalz*, getrocknet: $C_4H_3S(SO_2Ag)$, ist ein weifser krystallinischer Körper, das *Baryumsalz*, $[C_4H_3S(SO_2)]_2Ba.2H_2O$, blätterig-krystallinisch, in Wasser leicht löslich. Das *Zinksalz*, $[C_4H_3S(SO_2)]_2Zn.3H_2O$, bildet weifse, in Wasser ziemlich leicht lösliche Blättchen. Die beschriebenen Thiophenderivate ähneln sehr den entsprechenden Benzolabkömmlingen.

A. Peter (1) hat Condensationsproducte des *Thiophens* mit *Aldehyden*, *Methylal* und *Benzylalkohol* dargestellt. — Löst man 10 g *Chloral* und 23 g Rohthiophen (annähernd gleiche Theile Benzol und Thiophen enthaltend) in 200 g Eisessig, setzt der Lösung unter guter Kühlung 1 Vol. eines Gemisches gleicher Theile Eisessig und concentrirter Schwefelsäure tropfenweise und schliefslich concentrirte Schwefelsäure zu, bis die Thiophenreaction mit Isatin und Schwefelsäure nicht mehr eintritt, so entsteht *Dithiënyltrichloräthan*, $CCl_3-CH=(C_4H_3S)_2$ (2). Zu seiner Abscheidung wird in Wasser gegossen, mit Ligroin ausgeschüttelt, der Auszug mit kohlens. Natriumlösung gewaschen, mit Thierkohle entfärbt und theilweise abdestillirt. Es scheidet sich alsdann der Körper in tafelförmigen Krystallen aus, die leicht in Aether, Ligroin, Schwefelkohlenstoff und heifsem, schwer in kaltem Alkohol löslich sind und bei 76° schmelzen. Mit Schwefelsäure und Isatin erhitzt giebt es eine schöne, intensive, violettrothe Färbung. Die obige mit Ligroïn erschöpfte wässe-

(1) Ber. 1884, 1341. — (2) JB. f. 1883, 851 *(Thiophenchloral)*.

rige Lösung enthielt in reichlicher Menge eine *Sulfosäure*, deren *Bleisalz* beim Erwärmen mit Isatin und Schwefelsäure eine blaue Färbung gab. Daraus erklärt sich die geringe Ausbeute (höchstens 30 Proc.) an Dithiënyltrichloräthan. — *Dithiënyldichloräthylen*, $CCl_2{=}C(C_4H_3S)_2$, wird durch Kochen des vorigen Körpers mit Alkohol und Kaliumhydrat (1¹/₄ Mol.) oder besser Cyankalium erhalten. Zur Reindarstellung des Körpers verjagt man den Alkohol und destillirt mit Wasserdampf. Die Verbindung geht dann als wasserhelles Oel über., das mit Isatin und Schwefelsäure in der Kälte eine violettblaue, in der Hitze eine mehr röthliche Färbung liefert. Concentrirte Schwefelsäure allein verharzt den Körper. — *Hexabromdithiënyltrichloräthan*, $CCl_3{-}CH{=}(C_4Br_3S)_2$, entsteht beim Erhitzen von Dithiënyltrichloräthan, ohne oder in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff, mit Brom, bis kein Bromwasserstoff mehr entweicht. Der entstehende braune Syrup, dessen Geruch heftig zu Thränen reizt, krystallisirt bei längerem Stehen theilweise. Die Krystalle liefern beim Umlösen mit Alkohol ein krystallinisches weifses Pulver, das mit Isatin und Schwefelsäure keine Farbenreaction giebt. Es wird schwer vom Alkohol, leicht von Aether und Chloroform aufgenommen und schmilzt bei 176°. — *Bromal* und Thiophen erzeugen bei analogem Verfahrem wie mit Chloral das in kleinen Pyramiden krystallisirende *Dithiënyltribromäthan*, $CBr_3{-}CH{=}(C_4H_3S)_2$, vom Schmelzpunkt 101 bis 102°. Es verhält sich ganz gleich dem entsprechenden Chlorderivate und resultirt in der gleichen Ausbeute. — *Dithiënyldibromäthylen*, $CBr_2{=}C{=}(C_4H_3S)_2$, entsteht entsprechend dem gechlorten Körper und verhält sich wie dieser. Es ist ein farbloses Oel. — Werden 2 g Methylal und 9 g Rohthiophen in 60 g Eisessig gelöst und langsam 20 ccm eines Gemisches gleicher Theile Eisessig und Schwefelsäure hinzutropfen lassen, so entsteht *Dithiënylmethan*, $CH_2(C_4H_3S)_2$, in einer Ausbeute unter 10 Proc. Man giefst in Wasser, extrahirt mit Aether, wäscht den Auszug mit Alkali und destillirt seinen Verdunstungsrückstand mit Wasserdampf. Das Destillat giebt an Aether ein wie Diphenylmethan sehr angenehm nach Orangen riechendes Oel vom Siedepunkt 267°

ab. Mit Isatin und Schwefelsäure ergiebt es schon in der Kälte Rothfärbung, mit concentrirter Schwefelsäure allein zusammengebracht verharzt es sofort. Rauchende Salpetersäure zersetzt den Körper sehr heftig. In einem Falle setzte das ölige Destillat in ganz geringer Menge spiefsige, bei 43° schmelzende Krystalle ab. — *Phenylthiënylmethan*, $CH_2(C_4H_3S, C_6H_5)$, entsteht, wenn man 5 g Benzylalkohol und 6 g reines, mit dem gleichen Vol. Ligroin verdünntes Thiophen in 100 g Eisessig löst, dazu das gleiche Vol. eines Gemisches gleicher Theile Schwefelsäure und Eisessig und darauf Schwefelsäure setzt, bis die Thiophenreaction verschwindet. Das wie das vorige gereinigte Product ist ein bei 265° (corrig.) siedendes Oel von sehr angenehmem Fruchtgeruch, das mit Isatin und Schwefelsäure schon in der Kälte eine rothe Farbe ergiebt. Mit Schwefelsäure verharzt es schwerer als der vorige Körper, rasch dagegen mit rauchender Salpetersäure.

Nach V. Meyer und G. Dyson (1) wird das *Thiophen* durch Jod und Jodsäure oder besser Jod und Quecksilberoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur in seine *Jodsubstitutionsproducte* verwandelt, während Benzol dieser Umsetzung erst in höherer Temperatur unterliegt. Es läfst sich daher aus benzolhaltigem Rohthiophen leicht reines Jodthiophen gewinnen. Einfach oder mehrfach jodirtes Product ergiebt sich je nach den Versuchsbedingungen. Um *Monojodthiophen*, $C_4H_3JS$, zu gewinnen, versetzt man ein Gemisch von 50 g Rohthiophen (50 bis 60 procentig) und 75 g Jod sofort, aber nach und nach, und ohne abzukühlen, mit gelbem Quecksilberoxyd, bis alles Jod gelöst ist, filtrirt, wäscht mit Aether nach und rectificirt die Lösung nach Verjagen des Aethers. Das reine Jodthiophen bildet ein bei 182° (uncorr.) siedendes, dem Jodbenzol völlig gleichendes Oel. Unter Anwendung entsprechender Mengen Jod und Quecksilberoxyd entsteht nach G. Dyson (2) in ganz analoger Weise das schön krystallisirende, weifse *Dijodthiophen*, $C_4H_2J_2S$, vom Schmelzpunkt 40,5°. Jod allein reagirt auf Thiophen in tief

(1) Ber. 1884, 1566. — (2) Daselbst (2).

eingreifender Weise, und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur, unter Schwefelwasserstoffentbindung und Verharzung.

Nach V. Meyer und O. Stadler (1) läfst sich die Nitrirung des *Thiophens* nur durch Einleiten eines mäfsigen Stromes von mit Thiophendampf gesättigter Luft in kalte rothe rauchende Salpetersäure ausführen. Man giefst nach mehreren Stunden in Wasser, trennt das schwere Oel von der wässerigen Schicht, zieht letztere mit Aether aus, wäscht den Extract mit Wasser und schwacher Natronlauge, verjagt den Aether und destillirt das so und das gleich anfangs erhaltene Oel mit Wasserdampf unter wiederholtem Wechseln der Vorlage. Es geht vorwiegend *Mononitrothiophen*, $C_4H_3S(NO_2)$, über, das sich aus dem Destillate theils direct ausscheidet, theils ihm mit Aether entzogen werden kann. Nach dem Erstarren wird es abgeprefst und einmal rectificirt, um rein erhalten zu werden. *Dinitrothiophen*, $C_4H_2S(NO_2)_2$, hinterbleibt im Rückstande von der Destillation mit Wasserdampf. Die Trennung der beiden Nitrokörper gelingt auch durch einfache fractionirte Destillation des Rohöles. Ein geschmolzenes Gemisch der beiden Nitrokörper erstarrt nicht wieder. Das Mononitrothiophen ähnelt täuschend dem p-Nitrotoluol. Es riecht wie Bittermandelöl, siedet bei 224 bis 225° (corr.) und schmilzt bei 44°. Alkalien lösen es nicht, während rauchende Salpetersäure es glatt in Dinitrothiophen verwandelt. Dieses krystallisirt aus Alkohol in gelben, bei 52° schmelzenden Blättchen, die von heifsem Wasser ziemlich leicht aufgenommen, von Alkalien unter Rothfärbung allmählich zersetzt werden. Mit Wasserdampf ist der Körper etwas flüchtig. Er siedet bei etwa 290° (2), wobei nur schwache Zersetzung erfolgt. Zinn und Salzsäure greifen ihn sehr energisch an. Neben diesem Körper entsteht noch ein zweites, mit Wasserdampf etwas leichter flüchtiges, bei 75 bis 76° schmelzendes und in Nadeln krystallisirendes *Dinitrothiophen*.

(1) Ber. 1884, 2648. — (2) Das *m-Dinitrobenzol* siedet nach Denselben unzersetzt bei 297° (corr.).

Denselben (1) gelang es seither nicht die von Ihnen (2) dargestellten *Nitroderivate* des *Thiophens* zu amidiren, obwohl die verschiedensten Reductionsmittel versucht wurden. Es trat stets tiefer eingreifende Zersetzung, zuweilen unter Schwefelwasserstoffentbindung ein.

Dieselben (3) beschrieben in einer: „*Zur Kenntnifs der Thiophengruppe*" betitelten Abhandlung einige Farbenreactionen des *Mono-* und *Dinitrobenzols* und *-thiophens* (4). *Mononitrothiophen* färbt sich am Lichte rasch roth und löst sich in heifsen Alkalilaugen mit tief braunrother Farbe. Seine *Sulfosäure* entsteht beim Lösen des Nitrokörpers in rauchender Schwefelsäure. Sie ist gut charakterisirt und die *Salze*, namentlich das *Kalium-* und das *Ammoniumsalz* krystallisiren sehr schön. Bei der Reduction der Sulfosäure mit Schwefelammonium trat zunächst eine fuchsinrothe Färbung ein. *Dinitrothiophen* liefert in alkoholischer Lösung auf Zusatz eines Tropfens (nicht mehr) Kalilösung eine dunkelrothe Lösung. Alkalien und Säuren bringen die Farbe zum Verschwinden, doch tritt diese beim Neutralisiren wieder auf. Aether fällt den *Farbstoff* — ein *Kaliumsalz* — als dunkelviolettrothen Firnifs aus, den Alkohol wieder löst. Das aus dem Kaliumsalz durch Fällung mit Silbernitrat gefällte *Silbersalz* ist ein schön rothbraunes, explosives Pulver, aus dem Salzsäure Dinitrothiophen zurückbildet. — Käufliches, in Alkohol gelöstes *Mono-* und *Dinitrobenzol* geben mit einem Tropfen Kalilauge dieselbe Reaction, die auf einen Gehalt jener Körper an *Dinitrothiophen* zurückzuführen ist, denn die aus thiophenfreiem (inactivem) Benzol bereiteten Nitrobenzole zeigen die Erscheinung nicht.

H. Kreis (5) berichtete über die Nitrirung einiger *Thiophenderivate*. *Thiophen* und seine *Homologen* (6) werden beim Eintragen in starke Salpetersäure, oft unter explosionsartigen Erscheinungen, sofort durch Oxydation zerstört (7). Die *Ha-*

(1) Ber. 1884, 2778. — (2) Dieser JB. S. 919. — (3) Ber. 1884, 2778. — (4) Dieser JB. S. 919. — (5) Ber. 1884, 2073. — (6) Dieser JB. S. 922. (7) Daselbst S. 919.

*logenderivate* des Thiophens lassen sich indessen unter Einhalten einiger Vorsichtsmafsregeln in Nitroproducte überführen. *Monojodthiophen* (1) wird zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur durch viel Salpetersäure, wie das Thiophen selbst, zerstört, doch gelingt die Nitrirung bei tropfenweisem Zusatze der Salpetersäure unter continuirlichem Schütteln und unter Vermeidung starker Selbsterhitzung. Veranlafst ein weiterer Zusatz der Säure keine Erwärmung mehr, so giefst man in Wasser, prefst die ausfallende feste Masse nach dem Waschen aus und krystallisirt sie aus Alkohol unter Anwendung von Thierkohle um. Die erhaltenen citronengelben, diamantglänzenden Prismen des *Monojodmononitrothiophens*, $C_4H_2SJ(NO_2)$, schmelzen bei 74°. — *Dibromthiophen*, $C_4H_2Br_2S$ (2), zersetzt sich stark schon mit wenig Salpetersäure, doch gelingt die Nitrirung durch tropfenweises Eintragen von Salpetersäure ohne Kühlung in ein Gemisch des Dibromids mit 5 Vol. concentrirter Schwefelsäure. Der zu einer krystallinischen Masse erstarrte Nitrokörper wird wie der vorige gereinigt. Das erhaltene *Dibromdinitrothiophen*, $C_4SBr_2(NO_2)_2$, erscheint aus Alkohol in hellgelben, bei 134° schmelzenden Krystallen, die sich leicht in heifsem, schwer in kaltem Alkohol lösen.

R. Nahnsen (3) gewann beim Durchleiten von *Thiophen* durch ein schwach rothglühendes Rohr *Dithiënyl*, $(C_4H_3S)_2$, in beschränkter Menge. Dasselbe wurde durch Destillation des Rohproducts mit Wasserdampf und Umkrystallisiren aus Alkohol oder Eisessig in weifsen, glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 83° erhalten, die bei 266° (corr.) sieden. Concentrirte Schwefelsäure löst es zu einer rothbraunen, tiefgrün fluorescirenden Flüssigkeit, die bei vorsichtigem Erwärmen mit Isatin eine schön violettblaue Lösung ergiebt. Bei einstündigem Erhitzen des Dithiënyls mit 20 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade entsteht *Dithiënylmonosulfosäure*, $C_8H_5S_2(SO_3H)$, deren *Baryumsalz*, $(C_8H_5S_2SO_3)_2Ba$, sich aus Wasser als gelb-

(1) Dieser JB. S. 918. — (2) JB. f. 1883, 1770. — (3) Ber. 1884, 789, 2197.

braune, krystallinische, hygroskopische Masse ausscheidet. Das *Kaliumsalz* ist zerfliefslich und liefert, mit Salmiak destillirt, wieder Dithiënyl. *Perbromdithiënyl*, $(C_4Br_3S)_2$, entsteht durch mehrstündiges Erhitzen von Dithiënyl in Eisessiglösung mit überschüssigem Brom. Es wird durch Umkrystallisiren des zuvor mit viel Alkohol ausgekochten Rohproductes aus heifsem Benzol in kleinen, bei 255° (uncorr.) schmelzenden, sehr schwer in heifsem Alkohol und kaltem Benzol, leicht in kochendem Benzol löslichen Nadeln erhalten. Beim Leiten von Rohthiophen (benzolhaltig) durch ein sehr schwach glühendes Rohr entsteht dem Anschein nach ein Gemisch von Diphenyl, Dithiënyl und *Phenylthiophen*, $C_6H_5-C_4H_3S$.

V. Meyer und H. Kreis (1) stellten *Homologe* des *Thiophens* dar, wobei das *Monojodthiophen*, $C_4H_3JS$ (2), als Ausgangsmaterial diente. Um *Aethylthiophen*, $C_4H_3S(C_2H_5)$, zu gewinnen, wurde ganz entsprechend wie bei der Darstellung des Aethylbenzols (3) aus Brombenzol, Bromäthyl und Natrium verfahren und kamen zur Anwendung : 20 g Jodthiophen, 10,4 g Bromäthyl und 10 g Natrium. Das Aethylthiophen ist ein farbloses, bei 132 bis 134° (corr.) siedendes, stark das Licht brechendes, wie Aethylbenzol riechendes Oel. Es zeigt sehr schön die Laubenheimer'sche (4) Reaction, die aber, wie bei den reinen *Thiophenen* überhaupt, nur in sehr stark verdünnter Lösung und mit ganz wenig Substanz gelingt, indem im anderen Falle Bräunung erfolgt. Das spec. Gewicht des Aethylthiophens ist 0,990 bei 24°, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur. — *Normales Propylthiophen*, $C_4H_3S(C_3H_7)$, wurde in gleicher Weise wie die Aethylverbindung aus 25 g Jodthiophen, 20 g normalem Propylbromid und 10 g Natrium dargestellt. Es ist ein farbloses, angenehm riechendes, von 157,5 bis 159,5° (corr.) siedendes Oel, welches gleichfalls die Laubenheimer'sche Reaction zeigt. Das spec. Gewicht ist, auf Wasser von derselben Temperatur bezogen, bei 16° = 0,974. —

(1) Ber. 1884, 1558. — (2) Dieser JB. S. 918. — (3) JB. f. 1864, 519; f. 1866, 550. — (4) JB. f. 1875, 502.

*Normales Butylthiophen*, $C_4H_3S(C_4H_9)$, wird genau nach der nämlichen Vorschrift wie der vorige Körper bereitet. Dasselbe bildet ein farbloses, aromatisch riechendes, bei 181 bis 182° (corr.) siedendes Oel. Bei der Laubenheimer'schen Reaction giebt es einen blaueren *Farbstoff* als die niedrigeren Homologen, welche einen mehr rothviolett färbenden Körper liefern. Das spec. Gewicht des Butylthiophens ist bei 19° = 0,957, auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen. — Die Synthese des *Methylthiophens*, $C_4H_3S(CH_3)$, verläuft in gleicher Weise, nur viel langsamer, als die der höheren Homologen. Es gleicht völlig dem aus Theer erhaltenen (1) und siedet bei 110 bis 112° (uncorr.). — Die Siedetemperaturen der erwähnten Alkylderivate des Thiophens stimmen mit denen der correspondirenden Benzolabkömmlinge sehr nahe überein.

Dieselben (2) haben den schon im vorigen Jahre (3) erwähnten Begleiter des *Theertoluols*, das *Thiotolen (Methylthiophen)* jetzt isolirt. Weder in der für das Thiophen angegebenen Weise noch auch durch Rectification liefs sich dasselbe vom Toluol trennen, indem im ersteren Falle totale Zerstörung eintrat. Die Trennung gelang schliefslich durch Behandlung des Rohtoluols mit Jod und Jodsäure oder Jod und Quecksilberoxyd in der Kälte, wodurch nach V. Meyer und Dyson's (4) Erfahrungen *Thiophen* und seine *Homologen* in *Jodsubstitutionsproducte* umgewandelt werden, während die *Kohlenwasserstoffe* der *Benzolreihe* diese Umsetzung erst in hoher Temperatur erfahren. Zu dem Ende wurden 100 g Rohöl und 37 g Jod allmählich mit 40 g gelbem Quecksilberoxyd versetzt, nach Verschwinden des Jods das Product durch Abgiefsen und Extrahiren mit Aether vom Jodquecksilber getrennt und das Toluol abdestillirt. Da bei 180° sich der Kolbeninhalt theilweise zersetzte, so wurde hier auf die Reindarstellung des *Jodthiotolens* verzichtet und der Rückstand (22 g) mit Natrium (10 g) und Alkohol vorsichtig reducirt, unter jeweiliger Verflüssigung der Masse durch wenig

(1) JB. f. 1883, 852; siehe die folgende Abhandlung. — (2) Ber. 1884, 787. — (3) JB. f. 1883, 851, 1771. — (4) Dieser JB. S. 918.

Wasser. Das durch Wasser abgeschiedene und getrocknete Product lieferte bei der Rectification das bei 113° (corr.) siedende, farblose, nicht stark riechende, leicht bewegliche Thiotolen, $C_5H_6S$, dessen spec. Gewicht, auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen, bei 18° = 1,0194 ist. Das *Dibromthiotolen (Dibrommethylthiophen)* (1) geht bei der Behandlung mit überschüssigem Brom in der Kälte leicht in das aus Alkohol in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 74° krystallisirende *Tribromthiotolen*, $C_4Br_3S(CH_3)$, über.

K. E. Schulze (2) verdünnt behufs Gewinnung von *Thiotolen* (3) und *Thioxen* Toluol- resp. Xylolreinigungs-Schwefelsäure mit 20 Proc. Wasser und destillirt sodann mit Wasserdampf. Das rohe Thioxen wurde nicht näher untersucht.

J. Regnauld und Villejean (4) besprachen die Reinigung des *technischen Methylalkohols*. Sie führen den Methylalkohol in den Oxalsäureäther über und zersetzen diesen mit Calciumhydrat. In den regenerirten Methylalkohol (10 Thle.) trägt man Jod (1 Thl.) ein, setzt nach und nach Natronlauge bis zur Entfärbung und deutlich alkalischen Reaction hinzu und destillirt vorsichtig. Der so resultirende Methylalkohol giebt die Lieben'sche Jodoformreaction (5) nicht mehr.

Ad. Monari (6) liefs behufs Darstellung von *Pyridinbasen* Alkohol und Ammoniak zusammen in ein rothglühendes, mit Eisendraht angefülltes Eisenrohr als Gase passiren. Es entstanden *Pyridin*, andere Pyridinbasen, worunter wahrscheinlich *Collidin*, sowie das *Imidopropionitril* von Erlenmeyer und Passavant (7).

Ed. Grimaux (8) berichtete über *Eisenoxydäthylat* und *colloïdales Eisenoxydhydrat*. Ersteres resultirt, wenn man Eisenchlorid (3,25 g) in absolutem Alkohol (25 ccm) löst und allmählich eine Lösung von Natrium (1,4 g) in absolutem Alkohol

(1) JB. f. 1883, 851. — (2) Ber. 1884, 2852. — (3) Dieser JB. S. 923. — (4) Compt. rend. 99, 82. — (5) JB. f. 1870, 431. — (6) Rev. chim. med. farm. 2, 182. — (7) JB. f. 1879, 327. — (8) Bull. soc. chim. [2] 41, 50, 157; Compt. rend. 98, 105.

(25 ccm) zusetzt. Es fällt Chlornatrium aus, das rothbraune Filtrat ist chlorfrei. Nach dem fast vollständigen Verjagen des Alkohols auf dem Wasserbade hinterbleibt das Aethylat als schwarze, teigförmige, in absolutem Alkohol, Benzol, Chloroform, Petroleumäther und Methylalkohol lösliche Masse. Wenn man bei seiner Darstellung die letzten Spuren von Alkohol entfernen will, so verwandelt sich das Aethylat fast gänzlich in Eisenoxydhydrat. Die alkoholische Aethylatlösung wird nicht durch trocknes Ammoniakgas, aber durch Kohlensäure gefällt. Trockner Schwefelwasserstoff fällt Schwefeleisen, Ferrocyankalium dagegen Eisenoxydhydrat. Wenig Wasser fällt Eisenoxydhydrat, während beim Eingiefsen der alkoholischen Lösung in viel Wasser unter beträchtlicher Wärmeentbindung eine klare Lösung von colloïdalem Eisenoxydhydrat entsteht. — Derselbe studirte ferner die Bedingungen, unter welchen das letztere coagulirt. Verdünnung der Lösungen verzögert diesen Vorgang, Temperaturerhöhung und Bewegung beschleunigen ihn. Die Lösungen reagiren stets schwach alkalisch. Derselbe nimmt in ihnen das *normale Oxydhydrat* $Fe_2(OH)_6$ an.

Nach K. Ulsch (1), welcher *Chlorkohlensäureäther* bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlorzink zersetzte, zerlegt sich dieser Aether schon mit geringen Mengen des Chlorids vollständig zu den Producten : Kohlensäure, Chlorwasserstoff, Chloräthyl und Aethylen, entsprechend den beiden Gleichungen : a) $Cl{-}CO{-}OC_2H_5 = CO_2 + C_2H_5Cl$ und b) $Cl{-}CO{-}OC_2H_5 = HCl + CO_2 + C_2H_4$. Die Operation geschah in einem mit Rückflufskühler verbundenen Kolben und wurden die Gase wie üblich aufgefangen resp. zur Absorption gebracht.

H. Böttger (2) fand, dafs bei Einwirkung von Schwefel auf *Natriummercaptid* (mittelst Natrium aus Mercaptan bereitet) in alkoholischer Lösung *Aethyldisulfid* neben Natriumpolysulfid entstand, allgemein folgender Gleichung gemäfs : $2\,C_2H_5SNa + S_2 = (C_2H_5)_2S_2 + Na_2S_2$. — Nach Mittheilungen Desselben (3)

(1) Ann. Chem. 226, 281. — (2) Ann. Chem. 223, 346. — (3) Daselbst, S. 348 bis 354.

über das Verhalten des *Schwefeläthyls* ist zu verzeichnen, dafs Schwefel auf dasselbe zwar, entgegengesetzt den Versuchen Müller's (1), einwirkt, allein nicht in glatter Weise; es entstehen dabei geringe Mengen von Zweifach-, Dreifach-, Vierfach- und wahrscheinlich auch Fünffach-Schwefeläthyl. Einfach-Schwefelchlorür ($S_2Cl_2$) wirkt auf Schwefeläthyl schon bei gewöhnlicher Temperatur unter totaler Zersetzung: Bildung von Chlorwasserstoff, Kohle und Schwefel ein, etwa folgender Gleichung gemäfs: $(C_2H_5)_2S + 5 S_2Cl_2 = 10 HCl + 4 C + 11 S$. *Thionylchlorid* reagirt auf das Aethylsulfid (später unter Erwärmen) in ganz analoger Weise unter Entstehung der gleichen Producte, neben schwefliger Säure. *Monochlorschwefelsäure* ($SO_2ClOH$, *Sulfurylhydroxychlorid*) giebt damit dieselben Zersetzungsproducte wie das Thionylchlorid, und endlich zeigt auch Sulfurylchlorid mit Schwefeläthyl das gleiche Verhalten.

A. W. Hofmann (2) erhielt *Collidin* durch Erhitzen von *Glycol* (3 Thln.) mit *Salmiak* (1 Thl.) während 7 bis 8 Stunden auf 180 bis 190°. Die Base bildet sich nach der Gleichung: $4 C_2H_6O_2 + NH_4Cl = C_8H_{11}N . HCl + 8 H_2O$, jedoch nur in einer Menge von 15 bis 20 Proc. der theoretischen.

C. Natterer (3) studirte eingehend den *Dichloräthyläther* (4). Beim Erhitzen im geschlossenen Rohre auf 180° lieferte er Aethylchlorid und eine schwarze, pechartige Masse; beim Leiten seines Dampfes durch ein auf etwa 200° erhitztes, mit Bimssteinstücken gefülltes Rohr blieb er unzersetzt. Wird dagegen das Rohr zum schwachen Glühen erhitzt, so tritt weitgehende Zersetzung ein. *Monochloraldehyd* und *Aethylchlorid* vereinigen sich unter den verschiedensten Verhältnissen nicht zu Dichloräther. Chlorwasserstoff wirkt auf den Dichloräther nicht ein. Als Dichloräther (2 Mol.) mit oxals. Natrium (1 Mol.) 4 Stunden auf 110 bis 120° erhitzt wurde, entstanden *Monochloraldehyd* (5)

(1) JB. f. 1871, 890. — (2) Ber. 1884, 1905. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 89, 890; Monatsh. Chem. 5, 491. — (4) JB. f. 1867, 544; f. 1871, 886 f.; f. 1872, 308. — (5) JB. f. 1871, 886.

und *Monochloracetal* (1). Leitet man in ein gekühltes Gemisch gleicher Mol. Aethylalkohol und Monochloraldehyd [*Monochloraldehydalkoholat* (2)] einen raschen Strom von Salzsäure, so entsteht Dichloräther. Eine Lösung von Monochloraldehyd in Alkohol liefert nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur Monochloracetal, dessen Bildung höhere Temperatur, sowie ferner Chlorzink und Chlorcalcium sehr begünstigen. Auch Monochloracetal geht bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffgas in Dichloräther über, aber viel schwerer als Monochloraldehyd. Bei 6stündigem Kochen seiner Lösung in Barytwasser (280 g krystallisirtes Baryumhydrat auf 7 Liter Wasser) erleidet der Dichloräther (100 g) eine weitgehende Zersetzung; dabei traten Aethylalkohol und eine organische, nicht flüchtige *Säure* auf. Diese wird durch Ammoniak und Chlorcalcium, neutrales essigs. Blei und essigs. Kupfer nicht, wohl aber durch salpeters. Silber und basisch-essigs. Blei gefällt. Sie liefs sich nicht näher charakterisiren. Nebenbei schien etwas Glycolsäure zu entstehen. Löst man Dichloräther in einer großen Menge verdünnter Ammoniaklösung und läfst etwa 1 Stunde stehen, so entstehen *Monochloraldehydammoniak* (welches aus Aether in schönen Tafeln krystallisirt), Alkohol und unbekannte organische Körper. Als 1 Mol. Dichloräther mit 1 Mol. Wasser versetzt, hierin unter Kühlen durch Eis Ammoniak eingeleitet, sodann viel Alkohol hinzugefügt und unter abermaligem Hindurchleiten von Ammoniak 3 Stunden gekocht, die erkaltete Flüssigkeit mit Ammoniak gesättigt und schliefslich 12 Stunden auf etwa 130° erhitzt wurde, entstand anscheinend *Pyrrol*.

J. Wislicenus (3) theilte einige neue Reactionen des *Dichloräthers* (4) mit. Durch Einwirkung von Zink erhält man daraus neben Chlorwasserstoff und Chlorzink folgende Körper: Aethylalkohol, Chloräthyl, *Monochloraldehyd* und das bereits von Abeljanz (5) beobachtete *Condensationsproduct* des letzteren: $C_8H_{16}Cl_2O_3$. Auch entstand etwas Aldehydharz. Die

(1) JB. f. 1878, 468. — (2) JB. f. 1871, 887. — (3) Ann. Chem. 226, 261. — (4) JB. f. 1867, 544; f. 1871, 886 f. — (5) JB. f. 1871, 887.

Anordnung des zur Reaction dienenden Apparats war die übliche; das Zink wurde im gröblich granulirten Zustande verwendet, der Dichloräther aufgetropft; die Mischung mufste anfangs abgekühlt, später mittelst Eintauchen des Gefäfses in warmes Wasser zu Ende geführt werden. Wesentlich scheint die Einwirkung folgenden 2 Gleichungen gemäfs stattzufinden: 1) $CH_2Cl-CHCl-O-C_2H_5 + ZnCl_2 = C_2H_5Cl + CH_2Cl-CHCl-O-ZnCl$ und 2) $CH_2Cl-CHCl-O-ZnCl = ZnCl_2 + CH_2Cl-CHO$; sodafs die Entstehung von freier Salzsäure und Aethylalkohol auf eine tiefer eingreifende Zersetzung zurückzuführen wäre. — Im Wesentlichen einfacher verläuft die obige Reaction, wenn zu gleicher Zeit Wasser (in mindestens der gleichen Menge als Dichloräther) in Anwendung kommt und zwar in der Weise, dafs das Wasser auf das Zink gegossen und nun tropfenweise der Aether hinzugefügt wird. Man arbeitet am Rückflufskühler, jedoch ohne die Masse, welche sich freiwillig auf etwa 70° erhitzt, zu erwärmen. Als Zersetzungsproducte hierbei sind hauptsächlich zu nennen: Acetaldehyd, Monochloraldehyd, Aethylalkohol und Aethyläther; als Nebenproducte in geringer Menge traten sodann noch *Crotonaldehyd* und *Chloracetal* auf, sowie einige, schon durch Einwirkung von Wasser auf Dichloräther sich bildende Körper: *β-Oxychloräther* und *Chloräthylidenäthylatoxyd*. Die in Rede stehende Reaction kann daher im Wesentlichen folgenden Gleichungen gemäfs geschrieben werden: 1) $Zn + CH_2Cl-CHCl-OC_2H_5 + H_2O = ZnCl_2 + C_2H_5OH + CH_3-CHO$ und 2) $2\,Zn + 3\,CH_2Cl-CHCl-OC_2H_5 + 2\,H_2O = 2\,ZnCl_2 + 2\,C_2H_5OH + 2\,CH_2Cl-CHO + CH_3-CH_2-OC_2H_5$. — Ueber die besonderen in Anwendung kommenden Abscheidungsmethoden mufs das Original nachgelesen werden.

A. Geuther (1) beschrieb Abkömmlinge des *symmetrischen Isodichloräthyläthers* [*Aethylidenoxychlorids*; Aethers des Isomonochloräthylalkohols (2)]. *Essigsäure-Isodiäthyläther (Aethylidenoxyacetat)* $CH_3-(C_2H_3O_2)HC-O-CH(C_2H_3O_2)-CH_3$ gewinnt man durch Hinstellen von Aethylidenoxychlorid (20 g) mit fein

(1) Ann. Chem. 226, 228. — (2) JB. f. 1881, 467.

gepulvertem geschmolzenen Natriumacetat (23 g) während etwa 8 Tage in einem gröſseren Kolben, den man von Zeit zu Zeit schüttelt. Wenn danach die Masse dünner geworden, zieht man mit reinem Aether aus, verdunstet von diesem und rectificirt, wodurch man die Verbindung als farblose, bei 191 bis 193° siedende Flüssigkeit erhält von schwachem ätherischen Geruch und dem spec. Gewicht 1,071 bei 16°. Mit Wasser, namentlich beim Erhitzen, zerfällt sie zu Essigsäure und Aldehydharz, mit einer Lösung von Natriumcarbonat in der Wärme bildet sie Aldehydharz. — *Propionsäure-Isodiäthyläther (Aethylidenoxypropionat)*, $C_{10}H_{18}O_5$, erhält man ganz analog (aus 42 g bei 140° getrocknetem Natriumpropionat und 30 g Aethylidenoxychlorid) in Form einer farblosen, schwach ätherisch riechenden, zwischen 210 und 215° siedenden Flüssigkeit, vom spec. Gewicht 1,027 bei 26°. — *Buttersäure-Isodiäthyläther (Aethylidenoxybutyrat*; aus 130 g bei 140° getrocknetem Natriumbutyrat und 80 g Aethylidenoxychlorid) siedet zwischen 235 und 240°, besitzt das spec. Gewicht 0,994 bei 20° und ist im Uebrigen eine farblose Flüssigkeit. — *Ameisensäure-Isodiäthyläther (Aethylidenoxyformiat)*, $C_6H_{10}O_5$, muſs man mittelst Bleiformiat (210 g) aus Aethylidenoxychlorid (100 g) bereiten. Der Körper, eine farblose, ätherisch und etwas stechend riechende Flüssigkeit siedet nicht constant zwischen 175 und 185°; sein spec. Gewicht ist 1,134 bei 21°; im Rohr bei 150° zersetzt er sich unter Entstehung von Kohlenoxyd, Ameisensäure und Aldehyd sowie Abscheidung eines braunen Harzes. — *Benzoësäure-Isodiäthyläther (Aethylidenoxybenzoat)*, $C_{18}H_{18}O_5$, ist ein in farblosen feinen Nadeln krystallisirender Körper, der aus 45 g bei 140° getrocknetem Natriumbenzoat mit 20 g Aethylidenoxychlorid darzustellen ist. — *Bernsteinsäure-Isodiäthyläther (Aethylidenoxysuccinat)*, $C_8H_{12}O_5$, endlich zeigt sich als farblose zähflüssige Substanz, die in reinem Wasser wenig, in sodahaltigem reichlich löslich ist und aus dieser Lösung durch Säuren unzersetzt wieder gefällt werden kann. Es ist auf die Art zu reinigen, daſs man die ätherische Lösung (welche wegen der Zersetzbarkeit der Substanz etwas Bernsteinsäure enthält) mit Wasser, dem ein paar Tropfen Na-

triumcarbonatlösung hinzugefügt wurden, welche die Bernsteinsäure aufnimmt, schüttelt, die ätherische Schicht entwässert, sie vom Aether befreit und den Rückstand ein paar Tage (längeres Verweilen zersetzt die Substanz) über Schwefelsäure stellt. — Ein Versuch, gemischte Aethylidenäther zu erhalten, schlug fehl.

A. Denaro (1) erhielt *Dichlorvinylmethyläther*, $CCl_2$=CH-O-$CH_3$, durch etwa 16 stündiges Erwärmen von *Trichloräthylen* (2) (104 g) mit Kaliummethylat (144 g) auf 50 bis 60°. Es wurde Wasser zugesetzt, das abgeschiedene Oel nach dem Trocknen rectificirt. Der Körper siedet bei 109 bis 110° und bildet eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom spec. Gewichte 1,2934 bei 0°, welche sich an der Luft zersetzt. Als der Aether 4 Stunden mit 5 Thln. eines Gemisches aus 1 Theil Schwefelsäure und 4 Thln. Wasser auf dem Wasserbade erhitzt, die erkaltete Masse mit Aether extrahirt wurde, ging in diesen eine weiße krystallinische Substanz über, welche von 118 bis 121° destillirte und dann zu Blättern vom Schmelzpunkt 56 bis 57° erstarrte. Denaro sieht den Körper als *Dichloraldehyd-Hydrat* (3), $C_2H_2Cl_2O . H_2O$, an.

G. Th. Gerlach (4) hat reines *Glycerin* in physikalischer Beziehung untersucht. Den Siedepunkt fand Er zu 290° (corr.), das spec. Gewicht bei 15° zu 1,2653. Beim Mischen mit Wasser erfolgt die größte Temperatursteigerung (4,9°), wenn 58 Thle. Glycerin mit 42 Thln. Wasser zusammentreffen. Für verschiedene Mischungsverhältnisse wurden das spec. Gewicht und das Verhältniß des wahren zu dem hypothetischen Volumen, sowie die Siedepunkte ermittelt. Für die Siedetemperaturen gilt die empirische Formel $x = 100 + \frac{n}{(n \times 0{,}00526316) + 19}$, in welcher n die mit 100 Thln. Wasser gemischten Thle. Glycerin bedeutet. Zur Bestimmung der Dampfspannungen der Glycerinlösungen bei 100° bediente sich Derselbe eines von Ihm construirten, nur wenige Tropfen Flüssigkeit erfordernden *Vapo-*

(1) Gazz. chim. ital. 14, 117; Ber. (Ausz.) 1884, 567. — (2) JB. f. 1873, 465. — (3) JB. f. 1881, 588. — (4) Ber. (Ausz.) 1884, 522.

*rimeters.* Letztere Untersuchungen ergaben Folgendes : Bei Zu- oder Abnahme des auf den Flüssigkeiten lastenden Druckes verläuft die Siedepunktserhöhung der Lösungen bei wachsendem Glyceringehalte nicht mehr im gleichen Verhältnisse wie vor der Druckveränderung. Ferner wurde auch noch die Volumveränderung des Glycerins zwischen 0° und dem Siedepunkte sowie der wässerigen Lösungen desselben bestimmt.

Zufolge H. Jackson (1) reagiren *Arsenigsäureanhydrid* und wasserfreies *Glycerin*, am besten im Verhältnifs von 1 zu 2 Mol. angewendet, bei 250° unter Bildung von normalem *Arsenigsäure-Glycerylläther*, $C_3H_5AsO_3$, auf einander. Letzterer ist ein farbloser, durchsichtiger, glasiger, stark zerfliefslicher Körper, den Wasser leicht in die Componenten spaltet. Alkohol nimmt ihn unzersetzt auf, ebenso löst ihn Glycerin leicht. In ganz trocknem Zustande kann die Substanz anscheinend bis zum Siedepunkt des Glycerins (290°), aber nicht höher, ohne eine Zersetzung zu erleiden, erhitzt werden.

M. Lopatkin (2) untersuchte die Einwirkung von Jodallyl und Zink auf *Epichlorhydrin*. Zu dem Ende liefs Er ein Gemisch von letzterem (150 g) und Jodallyl (273 g) tropfenweise zu Zinkstaub treten, welcher von aufsen durch Eiswasser gekühlt war. Das Product der sehr energischen Reaction wurde mit Wasser behandelt und destillirt, wobei eine ölige, wenig in Wasser lösliche Substanz überging. Durch Rectification derselben für sich und über Chlorsilber (sie war jodhaltig) ergab sich ein *Chloralkohol*, $C_6H_{11}ClO$, vom Siedepunkte 183 bis 187°, als leicht bewegliche, scharf riechende, gelbliche Flüssigkeit, welche am Tageslichte schnell eine schwarze Farbe annimmt. Der Körper löst sich leicht in Alkohol und Aether und besitzt bei 20° das spec. Gewicht 1,0321 bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur. Das Molekularbrechungsvermögen bestimmte Derselbe in Gemeinschaft mit S. Reformatsky. Durch Zusammenbringen des Chloralkohols in Aetherlösung mit 2 Atomen

(1) Chem. News **49**, 258. — (2) J. pr. Chem. [2] **30**, 389; Ber. (Ausz.) 1884, 8.

Brom erhielt Lopatkin ein *Dibromid*, $C_6H_{11}ClOBr_2$, desselben als dicke, dunkelbraune Flüssigkeit. Durch Erhitzen des Chloralkohols (1 Mol.) mit Essigsäureanhydrid (1$^1/_2$ Mol.) auf 135° in geschlossenem Rohre ergab sich sein *Essigäther*, $C_6H_{10}(C_2H_3O)ClO$, eine leicht bewegliche, fast farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 203 bis 207° und vom spec. Gewichte 1,0481 bei 20° (bezogen auf Wasser von 20°). Auch von diesem Körper ermittelten Derselbe und Reformatsky das Molekularbrechungsvermögen. Als der Chloralkohol (10 g) mit Kaliumdichromat (30 g), Schwefelsäure (47 g) und Wasser (580 g) in ganz gelinder Wärme stehen lassen wurde, bis die Masse dunkelgrün erschien, entstand neben Ameisensäure eine *Monochloroxyvaleriansäure*, $C_5H_9ClO_3$. Zu ihrer Isolirung wurde mit Aether extrahirt, dessen Verdunstrückstand mit kohlens. Natrium neutralisirt, das Filtrat mit Schwefelsäure zersetzt, das ausfallende Oel wieder in Aether gelöst, der meiste Aether verjagt und die rückständige Masse unter den Exsiccator gestellt. Es schieden sich Kryställchen aus, welche in das *Baryumsalz*, $(C_5H_8ClO_3)_2Ba . 8 H_2O$, verwandelt wurden. Dies krystallisirt in kugeligen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Aggregaten. Das *Natriumsalz*, $C_5H_8ClO_3Na . H_2O$, ist ebenso beschaffen.

Petrieff und Okolowitch (1) erhielten bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf *Epichlorhydrin* einen bei 186° siedenden einsäurigen Alkohol von der empirischen Formel $C_6H_{10}O_3$, der von Wasser und den übrigen Lösungsmitteln aufgenommen wird. Seine Dichte ist 0,9629 bei 20°. Bei der Oxydation liefert er eine flüssige, wahrscheinlich dreibasische Säure.

H. Forster Morley und A. G. Green (2) erhielten durch Einwirkung von *Zinkäthyl* auf *Benzoësäure-Propylenchlorhydrin (-Chlorpropyläther)* einen Körper von der Constitution $(C_6H_5)(C_2H_5)C{=}O_2{=}C_3H_6$ des *Propylenäthers* eines *Aethylphenylorthoketons*, $(C_6H_5)(C_2H_5)C(OH)_2$, welchem der Name *Propylen-*

(1) Bull. soc. chim. [2] 42, 314 (Corresp.). — (2) Ber. 1884, 3015.

*äthylphenylketat* (1) beigelegt wurde. Zur Darstellung des Benzoësäure-Propylenchlorhydrins erwärmt man Benzoylchlorid (118 g) zunächst 6 Stunden im Wasserbade mit Propylenchlorhydrin (80 g), sodann weiter auf 170°, bis keine Salzsäure mehr auftritt, schüttelt mit Wasser, trocknet und destillirt. Das in theoretischer Ausbeute entstehende Product ist in Wasser unlöslich und wird durch Alkalien sehr leicht in Propylenoxyd verwandelt. Es besitzt ein specifisches Gewicht von 1,172 resp. 1,149 bei 19 beziehungsweise 45°. Zur Darstellung des Propylenäthylphenylketats tröpfelt man jenes (80 g) langsam zu einer siedenden Lösung von Zinkäthyl (60 g) in Toluol (100 g), läfst nach 2 Stunden erkalten, behandelt mit Wasser, bringt ausgeschiedenes Zinkoxydhydrat durch etwas Schwefelsäure in Lösung, erwärmt die Oelschicht mit Kalilauge, trocknet und rectificirt sie. Das Ketat bildet eine farblose, in Wasser unlösliche, bei etwa 235° (corr.) siedende Flüssigkeit von einem spec. Gewichte von etwa 0,988 bei 22°. Es riecht angenehm, ist sehr beständig, wird durch alkoholisches Kali bei 170° nicht verseift, reagirt nicht mit Acetylchlorid und nicht mit Natrium, verbindet sich nicht mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin und wird durch gewöhnliche Salzsäure bei 115° nicht angegriffen. Mit Brom ergiebt es leicht ein stechend riechendes, bei etwa 230° unter partieller Zerzetzung siedendes Monobromderivat, welches wie das Ketat selbst mit Wasserdämpfen destillirt. Letzteres ergab bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Benzoësäure, Essigsäure und Ameisensäure, beim Erhitzen mit 4 Thln. 50 procentiger Jodwasserstoffsäure und etwas rothem Phosphor auf 200° Isopropyljodid und Phenyläthylketon (2). Dies erstarrte bei 0° zu einer bei 21° schmelzenden Krystallmasse und siedete bei 218° (corr.). Es bildete grofse dünne Tafeln. Das Phenyläthylketon ergiebt sich auch bei der Ein-

(1) Das Wort *Ketat* bedeutet Körper, welche zu den Ketonen in der gleichen Relation wie Alkoholate zu den Alkoholen stehen. *(B. l).* — (2) Vgl. Barry, JB. f. 1873, 492; f. 1874, 535, welcher den Körper *(Propiophenon)* als eine bei 210° siedende Flüssigkeit beschreibt. *(B. l).*

wirkung von Schwefelsäure auf das Ketat neben Propylenglycol. Das Monobromketat scheint mit Schwefelsäure in analoger Weise zu reagiren.

B. Schudel (1) gewann das *Acetal der Propylreihe*, den *Propylidendipropyläther*, $C_3H_6(OC_3H_7)_2$, durch 20 stündiges Erhitzen eines unter Kühlung bereiteten Gemisches von 2 Thln. Propionaldehyd mit 4 Thln. normalem Propylalkohol und 1 Thl. Essigsäure auf 100° in geschlossenem Gefäſse. Das beim Rectificiren oberhalb 110° Uebergehende wurde einige Stunden mit Kalilauge gekocht, gewaschen, getrocknet und fractionirt destillirt. Der reine Aether siedet bei 165,6° (corr. und bei 747 mm B.). Sein spec. Gewicht beträgt, auf Wasser von gleicher Temperatur bezogen, 0,8495 bei 0°. Bei 24 stündigem Erhitzen des Körpers mit Essigsäureanhydrid in geschlossenem Rohre auf 180° entstand neben Essigsäurepropyläther eine hochsiedende Verbindung, wahrscheinlich *Propylidendiacetat*.

A. Pinner (2) erlangte durch Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemisch gleicher Mol. *Allylcyanid* und Aethylalkohol und mehrtägiges Stehenlassen über Schwefelsäure und Aetznatron *salzs. β-Chlorbutyrimidoäthyläther*, $C_3H_6Cl{-}C{\equiv}[{=}NH, {-}OC_2H_5]$. HCl, in groſsen, farblosen, an der Luft nicht rauchenden Prismen. Das Chlorhydrat löst sich leicht in Wasser, zersetzt sich damit aber rasch unter Bildung von *β-Chlorbuttersäureäther* (3). Alkoholische Kalilauge zersetzt das Chlorhydrat unter starker Erwärmung und unter Abscheidung von Chlorkalium. Das durch Kohlensäure vom Kaliumhydrat befreite Filtrat ergab beim Verdunsten in der Luftleere anscheinend *saures crotons. Kalium*, $C_4H_5KO_2 . C_4H_6O_2$. Bei längerem Stehen des salzs. β-Chlorbutyrimidoäthyläthers, selbst im Trockenraume, zerflieſst derselbe und liefert alsdann bei der Destillation β-Chlorbuttersäureäther, während im Rückstande ein in Aether lösliches Amid verbleibt. Pinner hält es nach der Analyse für *Crotonamid*. Dasselbe bildet farblose, bei 149 bis 152° schmelzende, leicht in Alkohol

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **89**, 7; Monatsh. Chem. **5**, 245. — (2) Ber. 1884, 2007. — (3) JB. f. 1878, 708.

und Benzol lösliche Nadeln. Ammoniak liefert mit dem salzs. β-Chlorbutyrimidoäther ein *salzs. Amidin*, wahrscheinlich salzs. *β-Amidobutyramidin*, $CH_3-CH(NH_2)-CH_2-C(NH_2 . HCl)=NH$, als nicht krystallisirende Harzmasse. Auch das sehr leicht lösliche *Chloroplatinat* ist ein gelbes Harz. — Derselbe untersuchte weiter die Einwirkung von Salzsäuregas auf ein Gemisch von *Acetoncyanhydrin* und Aethylalkohol in der obigen Weise. Das erforderliche Acetoncyanhydrin wurde durch monatelanges Zusammenstehenlassen von Aceton mit wasserfreier Blausäure und Verdunstenlassen, bis der Geruch beider Componenten verschwunden war, bereitet und ohne weitere Reinigung verwendet. Mit Salzsäure und Alkohol ergab es Krystalle von *salzs. Oxyisobutyrimidoäthyläther*, $(CH_3)_2C(OH)C\equiv[=NH . HCl,-OC_2H_5]$, die mit Salzsäuredämpfen zerfliefsen. Ammoniak führt den Körper in *salzs. Oxyisobutyramidin*, $(CH_3)_2C(OH)C\equiv[=NH,-NH_2 . HCl]$, über, ein leicht in Wasser und Alkohol lösliches, in grofsen nicht zerfliefslichen Platten krystallisirendes Salz. — *Zimmtaldehydcyanhydrin* und Alkohol ergeben mit Salzsäure einen leicht krystallisirenden, noch zu besprechenden *Imidoäther*. Das Zimmtaldehydcyanhydrin, $C_{10}H_9NO$, bereitete Derselbe durch mehrwöchentliches Stehenlassen von rohem Zimmtöl mit absoluter Blausäure, Absaugen des Krystallbrei's, Waschen mit Aether, Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroïn in weifsen, körnigen, bei 80 bis 81° schmelzenden Krystallen, die Alkohol leicht löste. — Bei Darstellung von *Benzylcyanid* aus Benzylchlorid und Cyankalium in alkoholischer Lösung enstand etwas *Kyanbenzin*, $(C_7H_7N)_3$ (*Kyanphenin*) (1), welches nach zweimaligem Krystallisiren aus Eisessig bei 221° schmelzende feine Nadeln bildete. Eisessig löst sie in der Hitze leicht, in der Kälte schwer, Alkohol sehr schwer.

L. Prunier (2) hat durch Verseifen eines unter der Einwirkung von Chlor auf Isobutyljodid (3) (aus Gährungsbutylal-

(1) Dieser JB. S. 695. — (2) Compt. rend **98**, 198. — (3) JB. f. 1875, 278.

kohol) entstehenden *Trichlorhydrins*, $C_4H_7Cl_3$ (1), mit Wasser bei 170° ein Product $C_4H_{10}O_3$ (1) erhalten, welches Er der Einwirkung von Eisessig unterwarf. Es entstanden dabei verschiedene, in Aether lösliche, zum Theil krystallisirende Essigäther. Bei 140° erzeugte Essigsäureanhydrid ein kaum gelb gefärbtes, neutrales, bitter schmeckendes, über Schwefelsäure und Kalk fast vollständig fest werdendes Product, das beim Verseifen mit titrirtem Barytwasser in geschlossenen Röhren eine der Formel $C_4H_4(C_2H_4O_2)_3$ (1) eines *Butanglycerin-Triacetats (Triacetins)* ungefähr entsprechende Menge Essigsäure ausgab. Hiernach erscheint die Verbindung $C_4H_{10}O_3$ als ein *Butanglycerin*, $C_4H_7(OH)_3$, ein Homologes des gewöhnlichen Glycerins.

S. Przybytek (2) erhielt durch Einwirkung von Kaliumhydrat auf *Erythritdichlorhydrin*, $C_4H_6Cl_2(OH)_2$, (Schmelzp. 125°) in alkoholischer oder ätherischer Lösung das *zweite Anhydrid*, $C_4H_6O_2$ = $CH_2{-}CH{-}CH{-}CH_2$ (je zwei C über O verbunden), des *Erythrits*. Es ist eine farblose, bei 138° (767 mm Bar.) siedende Flüssigkeit, deren Dichte 1,1323 bei 0° und 1,1132 bei 18° beträgt. Mit Wasser giebt es Erythryt, mit Salzsäure obiges Dichlorhydrin. Dasselbe reducirt ammoniakalische Silberlösung und fällt schwache Basen aus ihren Salzlösungen. Mit Blausäure ergiebt es das *Nitril* einer *Dioxyadipinsäure*, aus welchem bei der Einwirkung von Aetzkali Ammoniak und eine *Dioxyadipinsäure* entstehen. Mit ätherischer Ammoniaklösung erhitzt, bildet das Anhydrid einen amorphen, in Aether unlöslichen Körper, während es mit Anilin einen krystallinischen Körper von der Zusammensetzung $C_{16}H_{20}N_2O_2$ erzeugt, der mit Salzsäure und Salpetersäure lösliche Salze liefert. Die Anilinverbindung ist in Aether und Wasser fast unlöslich. Wasser scheint ihre *Salze* zu zersetzen. Das *Chlorhydrat*, $C_{16}H_{20}O_2N_2 . 2\,HCl$, bildet grofse, farblose, an

(1) Prunier bedient sich noch der alten Schreibweise, im Original steht daher : $C_8H_7Cl_3$, $C_8H_{10}O_6$, $C_8H_4(C_4H_4O_4)_3$ u. s. w. — (2) Ber. 1884, 1091; Bull. soc. chim. [2] 41, 398 (Corresp.); 42, 322 (Corresp.).

der Luft nicht zerfliefsliche Blättchen. Es entsteht auch beim Erwärmen des *Erythritdichlorhydrins* mit Anilin (2 Mol.) auf 100° während 4 bis 5 Stunden.

A. Henninger (1) studirte die Reduction des *Erythrits* durch Ameisensäure (2¹/₂ Thle. vom spec. Gewichte 1,185). Es wurde 6 Stunden gekocht, sodann abdestillirt, wobei die Temperatur zuletzt auf 190 bis 200° stieg. Der Rückstand erstarrt beim Erkalten zu einer strahligen Masse, die aus mehreren *Ameisensäureäthern (Forminen)* des Erythrits besteht. Diese lassen sich durch Krystallisation aus Aether und Alkohol trennen. Unter ihnen befindet sich in untergeordneter Menge auch das *Tetraformin* des Erythrits, $C_4H_6(HCOO)_4$, welches man am besten durch wiederholtes Destilliren des Erythrits mit 3 bis 4 Thln. Ameisensäure darstellt. Es bildet lange, seideglänzende, wenig in kaltem Alkohol, noch schwerer in Wasser und Aether lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 150°. Heifses Wasser verseift es leicht. Zersetzt man obiges Gemisch der Formine durch Erhitzen, so entweichen zwischen 210 und 250° Kohlensäure, Kohlenoxyd, *Crotonylen*, $C_4H_6$ [anscheinend identisch mit dem von Caventou (2)], Wasser, Ameisensäure, der *Monoameisensäureäther* eines neuen ungesättigten Glycols, des *Crotonylenglycols*, $C_4H_6(OH)_2$, Crotonaldehyd und ein bei etwa 67° siedender Körper $C_4H_6O$, welchen Henninger *Dihydrofurfuran* nennt. Destillat und Rückstand enthalten ferner das noch unbekannte *erste Anhydrid*, $C_4H_8O_3$, des Erythrits — *Erythran*. Derselbe sieht obiges Crotonylen als den Grundkohlenwasserstoff des Erythrits an.

H. Schöne (3) machte eine vorläufige Mittheilung über *Chlorcarbonylsulfoamyl*, $CO=(-Cl,-SC_5H_{11})$, welches Er durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf *Amylmercaptan* erhielt. Es ist eine stark lichtbrechende, unangenehm riechende, bei 190 bis 195° siedende Flüssigkeit. Ammoniakgas ergiebt damit das in glänzenden, bei 107° schmelzenden Blättchen krystallisirende

(1) Compt. rend. **98**, 149. — (2) JB. f. 1863, 507. — (3) J. pr. Chem. [2] **30**, 416.

*Amidocarbonylsulfoamyl*, $CO=[-NH_2,-SC_5H_{11}]$, Anilin das farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 67° bildende *Anilidocarbonylsulfoamyl*. Harnstoff erzeugt mit dem Chloride eine in kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 176° krystallisirende Verbindung: $CON_2H_3(COSC_5H_{11})$.

Die Abhandlung von W. Markownikoff (1) über die Entstehung von *Methylpropylcarbinol* bei der Einwirkung von *Zinkpropyl* auf *Acetylchlorid* ist auch in ein anderes Journal (2) übergegangen.

P. Orloff (Orlow) (3) berichtete über ein neues *Hexylglycerin*, $C_6H_{14}O_3$, das Er durch Einwirkung von Baryumhydrat auf eine wässerige Lösung von *Dibromallyldimethylcarbinol* in der Kälte als eine syrupöse, in Wasser und Alkohol lösliche Flüssigkeit erhielt. Unter einem Druck von 15 mm siedet der Körper bei 164 bis 166°.

F. W. Dafert (4) gewann bei der Oxydation (5) des *Mannits* je nach der Art des Oxydationsmittels, der Dauer der Einwirkung und der Temperatur: Kohlensäure, Wasser, Ameisensäure, Mannitsäure, Zuckersäure, inactive Weinsäure und wahrscheinlich auch Glycolsäure, ferner bei sehr vorsichtigem Verfahren (Platinmoor, übermangans. Kalium und Salpetersäure als Oxydationsmittel) stets das von Gorup-Besanez (6) mit Platinmoor erhaltene Gemenge eines gährungsfähigen *Zuckers* und eines *mannitanartigen* Körpers. Ersterer, die zur Gruppe der Glycosen gehörende *Mannitose*, ist vom Traubenzucker nicht nur, wie Gorup-Besanez angab, durch das optische Verhalten, sondern durch das Verhalten gegen Salzsäure, Schwefelsäure, Fehling'sche und Knapp'sche Lösung verschieden und gleicht völlig der *Lävulose*. Der ihr beigemengte, oben erwähnte, mannitanartige Körper hat wenig charakteristische

(1) JB. f. 1883, 861. — (2) Bull. soc. chim. [2] 42, 259 (Corresp.). — (3) Bull. soc. chim. [2] 42, 327 (Corresp.); Ber. (Ausz.) 1884, 281. — (4) Vorläufige Mittheilung: Ber. 1884, 227. — (5) Bodenbender, JB. f. 1864, 582; Pabst, JB. f. 1880, 611; Hecht und Iwig, JB. f. 1881, 515. — (6) JB. f. 1861, 729.

Eigenschaften, er bildet einen fade schmeckenden, Fehling'sche Lösung nicht reducirenden, nicht gährungsfähigen, anscheinend optisch inactiven (?) Syrup. Dextrose oder ein dextroseartiger Körper entstand bei jenem Processe niemals. Obiges Gemenge ergiebt bei der Reduction mit Natriumamalgam wieder Mannit. — Zufolge einer weiteren ausführlichen Mittheilung Desselben (1) ist die *Mannitose* mit *Lävulose* identisch. Die Oxydation des Mannits mit übermangans. Kalium und die weitere Verarbeitung der Producte geschieht am besten in folgender Weise: 40 g Mannit werden in 20 Litern Wasser gelöst und mit einer Lösung von 30 g Kaliumpermanganat in 30 Litern Wasser unter schwacher Kühlung versetzt, das schwach alkalisch reagirende Filtrat wird neutralisirt, im Vacuum verdampft, der Syrup über Schwefelsäure einige Tage stehen lassen, der sich dabei ausscheidende Mannit durch Abpressen, Absaugen oder Schleudern entfernt und der sich ergebende Syrup mit starkem Methylalkohol versetzt, welcher ihn unter Salzabscheidung löst. Durch wiederholte Aufnahme des Verdunstungsrückstandes des Methylalkohols mit letzterem ergiebt sich ein der Mannitose von Gorup-Besanez (a. a. O.) völlig gleichendes Präparat. In diesem Product erzeugt bisweilen basisch essigs. Blei einen Niederschlag. Alsdann ist das Filtrat mit Schwefelwasserstoff zu entbleien, der Schwefelwasserstoff durch Einleiten von Luft (nicht durch Erwärmen) zu verjagen und die Behandlung mit basisch essigs. Blei u. s. w. zu wiederholen, bis dieses keine Fällung mehr hervorruft. Ein Kriterium der Reinheit des schliefslich sich ergebenden Präparates ist seine anstandslose Vergährung. Das möglichst reine Product schmeckt schwach süfs, zeigt die Reactionen der Lävulose und ist schwach optisch activ. Behufs weiterer Reinigung wurde dasselbe in 10 procentiger (nach dem Reductionsvermögen auf Dextrose berechnet), auf 0° abgekühlter Lösung vorsichtig mit fein gepulvertem Aetzkalk versetzt, das sich ergebende Filtrat, nach Entfernung des freien Kalks durch

(1) Separatabdruck aus Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie Jahrgang 34; Chem. Centr. 1884, 666 (Ausz.).

Kohlensäure, mit Weingeist gefällt, der vorwiegend aus Mannitkalk und Zuckerkalk bestehende Niederschlag mit Oxalsäurelösung zerlegt und das Filtrat, welches auch noch einen die Linksdrehung herabsetzenden Körper enthielt, in der unten zu beschreibenden Weise weiter verarbeitet. Die Ausbeute ist sehr gering. — Bei der Oxydation des Mannits mit Salpetersäure von 1,1 bis 1,2 spec. Gewicht entsteht unter starker Erhitzung eine ganze Reihe von Producten, zunächst Lävulose. Zur Darstellung der letzteren erhitzt man am besten Mannit mit $1^1/_2$ Thln. Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,18 rasch bis zur beginnenden Reaction und kühlt nach 5 Minuten rasch ab. Neben der Lävulose entsteht auch ein rechtsdrehender Körper, anscheinend eine durch Bleisubacetat fällbare *Säure*, $C_6H_{10}O_7$. Die Salpetersäure wird aus der Lösung der Hauptmenge nach durch 2 bis 3 Vol. Aether entfernt, der Rest durch etwas Magnesiawasser abgestumpft, die Flüssigkeit mit einigen Tropfen basischessigs. Bleilösung 1 Stunde stehen lassen, sodann bis zu einem Rotationsvermögen von $-11^0$ bei $14^0$ C. verdünnt, ihr auf je 50 ccm 2,5 g Dextrose zugesetzt, das Ganze auf $-5^0$ abgekühlt und auf je 10 Thle. des vorhandenen Invertzuckers 6 Thle. Kalkhydrat eingetragen. Unter Steigen der Temperatur auf $+2^0$ erstarrt die Masse häufig zu einem dicken Brei, der nach sorgfältigem Abpassen mit Oxalsäure zerlegt wird. Es resultirt so eine noch unreine Lävuloselösung, die eine nicht vergährende, reducirende Substanz enthält. Sowohl bei der Oxydation des Mannits mit übermangans. Kalium und mit Platinmoor als auch mit Salpetersäure nimmt bei längerem Operiren das Drehungsvermögen ab und das Reductionsvermögen, so daſs ein schwach linksdrehender, stark reducirender Syrup resultirt, welcher vorwiegend aus Mannitan oder ähnlichen Körpern besteht. Derselbe enthält anscheinend noch einen Zucker, der nicht der geistigen, aber der Milchsäuregährung unterliegt und schwach links zu drehen scheint. Dafert zieht aus Seinen Beobachtungen noch die folgenden Schlüsse : Der *Fruchtzucker* (Lävulose) ist ein directer Abkömmling des Mannits. Wie schon

Scheibler (1) vermuthete, entsteht Mannit bei der Reduction der Dextrose nur in Folge eines secundären Processes.

Ad. Fauconnier (2) machte weitere Mittheilungen über das *zweite Anhydrid* des *Mannits* (3), welches sich vortheilhaft durch 24stündiges Erhitzen des Mannits mit 10 Thln. Handelssalzsäure erhalten läſst. Das im Vacuum destillirte Rohproduct bildet einen Syrup, der bei 2wöchentlichem Stehen zahlreiche Mannitankrystalle absetzt. Kalter Alkohol läſst die letzteren ungelöst. Sein Verdampfungsrückstand wird im Vacuum rectificirt und das schlieſslich bei 176° unter einem Druck von 30 mm Uebergehende wird aus Alkohol umkrystallisirt. Das Product siedet unter gewöhnlichem Luftdruck bei 274° (4) unter theilweiser Zersetzung. Es löst sich sehr leicht in Wasser, ziemlich leicht in Methyl- und Aethylalkohol, schwer in Chloroform, nicht in Aether und Benzin. Der Körper ist dextrogyr und zwar ist das specifische Rotationsvermögen stärker in den Methyl- als in den Aethylalkohollösungen und in den letzteren stärker als in wässerigen Lösungen. Das Drehvermögen steigt mit abnehmender Concentration. Für 6procentige wässerige Lösungen ist $\alpha_D = + 91^{\circ},36'$, für 3procentige äthylalkoholische $= 94^{\circ}66'$ und für 6procentige methylalkoholische $= 99^{\circ},21'$. Fauconnier giebt der Verbindung den Namen *Isomannid*. Bei 3 bis $3^1/_2$wöchentlichem Erhitzen der Substanz mit 4 Thln. bei 0° gesättigter wässeriger Salzsäurelösung in geschlossenen Röhren auf 100° unter zeitweisem Oeffnen der Röhren und Sättigen des Inhaltes mit Salsäuregas entsteht das *Chlorhydrat* $C_6H_{12}O_4Cl_2$, weches durch Verdampfen des Röhreninhaltes im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure sowie Umkrystallisiren aus Alkohol in Krystallen vom Schmelzpunkt 174° gewonnen wird. Nascirender Wasserstoff greift das Isomannid nicht an. Das *Monoacetylderivat*, $C_6H_9O_3(OC_2H_3O)$, erhält man durch vierstündiges Erhitzen des Isomannids mit 3 Thln. Chloracetyl.

(1) JB. f. 1883, 1365. — (2) Bull. soc. chim. [2] 41, 119. — (3) JB. f. 1882, 654. — (4) Im früheren Referate waren 240°, im Original 274° angegeben worden.

Es ist eine farblose, in Wasser unlösliche, in Aether lösliche, unter einem Druck von 25 mm bei 185 bis 187° siedende Flüssigkeit. Das *Diacetylderivat* (1) wird durch kochendes Essigsäureanhydrid nicht verändert. Das *Dichlorhydrin* (1) wird durch nascirenden Wasserstoff, wässerige Salzsäure — und Kali — sowie alkoholische Ammoniaklösung nicht verändert, ebensowenig bei der Destillation in einem Ammoniakgasstrom. Auch beim Erhitzen mit Benzol und Chloraluminium bleibt es unangegriffen, ebenso beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 125°. Das *Monomethylderivat* wird analog dem Aethylderivat (1) erhalten. Es siedet unter einem Druck von 24 mm bei 174° und bildet bei 44 bis 45° schmelzende Krystalle. Erhitzt man das Isomannid 8 Stunden lang mit 3 Thln. Ameisensäure, destillirt sodann im Vacuum und fängt das bei 166° unter einem Druck von 18 mm Uebergehende getrennt auf, so ergiebt sich das *Diformylderivat*, $C_6H_8O_2(OCHO)_2$, als eine farblose, zu kleinen Blättchen vom Schmelzpunkt 115° erstarrende Flüssigkeit, ziemlich leicht in Aether, sehr leicht in heifsem Alkohol, wenig in kaltem Wasser löslich. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zerfällt der Körper in Kohlenoxyd und Isomannid. Bei der Oxydation ergiebt das letztere Oxalsäure. Fauconnier legt ihm auf Grund des oben Mitgetheilten vorläufig die Constitutionsformel $CH_2(OH)-CH-CH-CH-CH-CH_2(OH)$ bei.

(die beiden ersten und die beiden letzten CH-Gruppen jeweils durch ein O verbunden)

A. Alekine (Alechin) (2) gelangte auf drei verschiedenen Wegen zum *Mannitan*. Beim Erhitzen des *Mannits* mit concentrirter Schwefelsäure auf 125° entstehen Fauconnier's (3) *zweites Anhydrid* des Mannits *(Isomannid)* neben dem *Monoschwefelsäureäther* des Mannitans, $C_{12}H_{22}O_9$. *Mannitsulfos. Baryum* ergab mit Wasser oder mit wässeriger Alkalilauge erhitzt Isomannid und Mannitan. Die Angaben Fauconnier's (a. a. O.) über die Entstehung der beiden zuletzt genannten

(1) JB. f. 1882, 655. — (2) Bull. soc. chim. [2] 42, 328 (Corresp.); Ber. (Ausz.) 1884, 282 (Alechin). — (3) Dieser JB. S. 941.

Körper aus Mannit unter der Einwirkung concentrirter Salzsäure in der Hitze bestätigt Alekine.

Sokoloboff (1) erhielt durch Reduction des *Mannitdichlorhydrats* mit Natriumamalgam ein krystallinisches und ein syrupöses Product, beide leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich. Das erstere schmilzt bei 119° und siedet im luftverdünnten Raume ohne Zersetzung. Es ist ein *zweites Anhydrid*, $C_6H_{10}O_4$, des *Mannits*, isomer dem Isomannid von Fauconnier (2).

A. Siwolobow (3) gewann durch Reduction des *Mannitdichlorhydrins* ein neues *zweites Anhydrid* des *Mannits* neben einem anderen, etwa in gleicher Menge entstehenden Producte. Beide Körper sind nicht in Aether, aber in Alkohol und Wasser löslich. Der zuerst genannte bildet prismatische, bei 119° schmelzende und im Vacuum unzersetzt siedende Krystalle. Er ist isomer mit dem Isomannid von Fauconnier (4). Das andere, noch nicht rein dargestellte Product ist syrupartig und vielleicht mit dem von Ballo (5) aus dem *Monochlorhydrin* des *Glycerins* bereiteten vierwerthigen *Alkohole (Glycerythrin*, $C_6H_{10}(OH)_4$) isomer.

Nach A. Muntz und V. Marcano (6) enthalten die Kerne der Früchte von *Laurus persea* nicht, wie Avequin (7) meinte, *Mannit*, sondern einen diesem analogen Körper, welchen Jene *Perseït* nennen. Derselbe läfst sich durch kochenden Alkohol oder Bleisubacetat enthaltendes Wasser den Kernen entziehen und durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 183,5 bis 184°, wie der des Dulcits (183,5°). Heifses Wasser löst den Perseït sehr leicht, kaltes viel weniger. Aus heifsem Alkohol krystallisirt derselbe in sehr feinen Nadeln. Der Körper ist optisch inactiv, dreht aber nach Zusatz von Borax zu seiner Lösung die Schwingungsebene des polarisirten Lichtes nach rechts. Der Perseït ist nicht der

(1) Bull. soc. chim. [2] 42, 327 (Corresp.). — (2) Dieser JB. S. 941. — (3) Ber. (Ausz.) 1884, 282. — (4) Dieser JB. S. 941. — (5) Dieser JB.: Pflanzenchemie (Ber. 1884, 6). — (6) Compt. rend. 99, 38. — (7) Im Jahre 1831.

alkoholischen Gährung fähig und reducirt Kupferlösung weder direct noch auch nach dem Kochen mit verdünnten Mineralsäuren. Kochende Salpetersäure erzeugt mit ihm, unterschiedlich vom Dulcit, nur Oxalsäure, nicht aber Schleimsäure. Mit einem Gemische von rauchender Sälpetersäure und concentrirter Schwefelsäure ergiebt der Perseït ein durch Stofs heftig detonirendes *Trinitroderivat*. Dasselbe ist in kaltem Alkohol schwer, in kochendem ziemlich leicht, in Aether leicht löslich. Die Lösung in einem Gemisch von Alkohol und Aether ist dextrogyr. Das Rotationsvermögen des Perseïts ist + 2,1°. Aus Alkohol erscheint der Körper als voluminöse, krystallinische Masse. Die Verbindungen und die Eigenschaften desselben gleichen im Uebrigen denen des Mannits. Bei etwa 250° geht der Perseït unter Wasserverlust in eine mannitanartige Substanz über. Die Kerne der Früchte von Laurus persea enthalten in verschiedenen Stadien der Reife 6 bis 8, der fleischige, ölreiche Theil der Frucht 1,8 bis 6,3 und die Blätter etwa 2 Proc. ihres Trockengewichts an Perseït. Mit der Zunahme des Oelgehaltes beim Reifen nimmt der Perseïtgehalt der Frucht ab. Beim Keimen der Kerne verschwindet der Perseït.

W. Schestakow (1) gewann durch fractionirte Destillation des bei der Darstellung des *Diallycarbinols* enstehenden Nebenproductes vom Siedepunkt 190 bis 220° einen bei 207 bis 215° siedenden Theil, der auf Grund der Analysen für ein Diallylcarbinol zu erachten ist, in welchem ein Wasserstoffatom durch Propyl ersetzt ist.

Die Angaben von Poutokine (2) über das Auftreten eines *Allyldimethylpropylcarbinols* bei der Darstellung des *Allyldimethylcarbinols* finden sich auch an anderer Stelle (3) abgedruckt.

Nach N. Kononowitz (4) ist das bei der Darstellung des *Allyldimethylcarbinols* auftretende Nebenproduct $C_9H_{18}O$ vom

(1) Ber. (Auss.) 1884, 8; J. pr. Chem. [2] **29**, 215. — (2) JB. f. 1883, 864. — (3) Bull. soc. chim. [2] **42**, 260 (Corresp.). — (4) J. pr. Chem. [2] **29**, 399.

Siedepunkte 175°, welches Dieff (1) für ein *Isopropylallyldimethylcarbinol* und Putochin (2) für ein *Allyldimethylpropylcarbinol* hielt, thatsächlich als Isopropylallyldimethylcarbinol zu betrachten. Die *Natriumverbindung* dieses Carbinols entsteht, wenn man demselben (48 g) nach Verdünnung mit 2 Vol. absoluten Aethers Natrium (8 g) im Laufe einiger Tage nach und nach zusetzt. Nach Verjagen des Aethers hinterbleibt es in fester Form. Erhitzt man es mit Jodmethyl (50 g) im Wasserbade, so entsteht der *Methyläther*, zu dessen Reindarstellung man aus dem Sandbade destillirt und das Uebergehende nach der Behandlung mit Natrium rectificirt. Es ergab sich eine bei 169 bis 172° (760,6 mm Barom. auf 0° reducirt) siedende, farblose, angenehm riechende, nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,8039 bei 21,6° (auf Wasser von 20° bezogen). Ihr Brechungsvermögen bestimmte Kononowitz in Gemeinschaft mit S. Kanonnikoff. Das Ergebnifs deutete in Uebereinstimmung mit Dieff's Befunde auf eine doppelte Kohlenstoffbindung hin, was durch das Verhalten des Körpers gegen Brom bestätigt wurde. Der Aether addirt in ätherischer Lösung, wie auch Dieff angab, zwei Atome Brom, ohne dafs Bromwasserstoff entwickelt wurde. Die Bromverbindung hat die Formel $C_9H_{17}Br_2OCH_3$. Bei der Oxydation des Methyläthers mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure entstanden Isobuttersäure und Essigsäure. Kaliumpermanganat in 2 bis 4 procentiger Lösung erzeugte aufser den soeben genannten Säuren Oxalsäure und eine *Methoxylvaleriansäure*, $C_6H_{12}O_3$, deren amorphes *Calciumsalz*, $(C_6H_{11}O_3)_2Ca$, in Wasser löslich war. Die mitgetheilten Thatsachen sprechen für die Richtigkeit der von Putochin für das Carbinol aufgestellten *Constitutions*formel : $(CH_3)_2CH-CH=CH-CH_2C(CH_3)_2OH$. Die Methoxylvaleriansäure ist eine mit Wasserdampf nicht flüchtige, syrupartige Flüssigkeit. Das *Barytsalz* erscheint aus Alkohol in glänzenden Krusten. Das *Silbersalz* ist amorph.

(1) JB. f. 1883, 868 f. — (2) Daselbst, 864. Die dort angegebene Formel ist umzuändern in $(CH_3)_2CH-CH=CH-CH_2-C(CH_3)_2OH$.

W. Fossek (1) identificirte die durch Einwirkung wässeriger Kalilauge auf *Isobutyraldehyd* unter anderen Producten entstehende krystallisirende Verbindung (2) von der Formel $C_8H_{18}O_2$ und dem Schmelzpunkte 51,5°, welche mit Wasserdampf nur sehr schwer übergeht, als ein *Diisopropylglycol*, $[(CH_3)_2CH-CH(OH)]_2$. Der Körper läfst sich der zurückbleibenden öligen Masse durch heifses Wasser entziehen. Am besten stellt man ihn aber durch Eintragen von acetonfreiem (3), frisch destillirtem Isobutyraldehyd in 2 Thle. einer 13,5 procentigen alkoholischen Kalilösung ohne Kühlung, fast völliges Abdestilliren des Alkohols nach 12stündigem Stehen, Zusatz von Wasser und Ausschütteln mit Aether dar. Das resultirende dicke gelbe Oel wird zunächst bei 100° im Vacuum in einem Luftstrome getrocknet, sodann destillirt. Das rasch krystallinisch erstarrende Destillat löst sich leicht in Alkohol und Aether, etwas schwerer in Wasser. Aus einer wässerigen oder verdünnten alkoholischen Lösung erscheint die Verbindung in der Kälte in grofsen, bei 51,5° schmelzenden Tafeln, welche nach v. Lang dem monoklinen System angehören. a : b : c ist = 0,8223 : 1 : 1,9086, $\beta$ = 97°30'0". Es zeigten sich die Formen : 100, 001, 111 und $\bar{1}$11. Mit Chlorcalcium liefert der Körper in concentrirter alkoholischer Lösung eine in Säulen und Platten krystallisirende Substanz, die auf Zusatz von Aether oder Wasser zu jener Lösung zerlegt wird. Um das *Diacetat* (2) darzustellen, kocht man den Körper etwa zwei Stunden mit Chloracetyl, versetzt mit Wasser und extrahirt mit Aether. Das Diacetat destillirt in trockenem Zustande unzersetzt bei 235° als farbloses Oel. Bei der Oxydation des Glycols mit kalter starker Salpetersäure und mit übermangans. Kalium in kalter neutraler Lösung entstanden Oxalsäure und Isobuttersäure resp. aus der weiteren Oxydation der letzteren (4) hervorgehend ein Gemisch von Essigsäure und Kohlensäure. Mit Kaliumpermanganat entstand aufserdem

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 89, 366. — (2) JB. f. 1882, 740 f. — (3) Dieser JB. : Aldehyde (Fossek, Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 89, 382 : Darst. acetonfreien Isobutyraldehyds). — (4) JB. f. 1870, 656.

noch ein neutrales, mit Wasserdampf übergehendes, nach Campher riechendes und bei 122 bis 124° siedendes Product. Kocht man eine Lösung des Diisopropylglycols in 3 Thln. einer Mischung gleicher Theile Wasser und Schwefelsäure, so scheidet sich ein campherartig riechendes Oel ab, welches nach $^1/_2$ stündigem Erhitzen mit Aether aufgenommen wird und bei der fractionirten Destillation zwei flüssige Körper von der Formel $C_8H_{16}O$ ergiebt. Der eine, in geringerer Menge entstehende, riecht stark nach Campher und siedet bei 120 bis 122°, während der andere, dickflüssige, fast geruchlos ist und bei 260 bis 262° destillirt. Die beiden Verbindungen sind keine Aldehyde. Wird das Diisopropylglycol mit 10 Thln. rauchender Jodwasserstoffsäure 6 bis 8 Stunden auf 140° erhitzt, das mit Hülfe von wässeriger Kalilösung abgeschiedene und mit Wasserdampf übergetriebene ölige Jodid in trockenem Zustande 4 Stunden mit alkoholischer Kalilauge gekocht, so entsteht ein zur Aethylenreihe gehörender *Kohlenwasserstoff*, $C_8H_{16}$, der beim Abdestilliren des Alkohols mit diesem übergeht und daraus durch Chlorcalcium abgeschieden werden kann. Er bildet eine leicht bewegliche, nach Petroleumäther riechende, farblose, von 116 bis 120° siedende Flüssigkeit. Mit Brom liefert derselbe unter heftiger Einwirkung ein sehr leicht zersetzliches Additionsproduct. Fossek giebt dem Kohlenwasserstoff die Structurformel $[(CH_3)_2CH-\overset{\|}{C}H]_2$. — Nach Demselben verläuft die Einwirkung der alkoholischen Kalilauge auf Isobutyraldehyd fast glatt im Sinne der Gleichung : $3(CH_3)_2CHCHO + KOH = [(CH_3)_2CH-\overset{|}{C}H(OH)]_2 + (CH_3)_2CH-COOK$, jedoch entsteht neben der Isobuttersäure auch noch in geringer Menge die schon vor zwei Jahren (1) erwähnte *Säure* $C_8H_{16}O_3$. Letztere verbleibt beim Ueberdestilliren der entstandenen flüchtigen Säuren mit Wasserdampf im Rückstande. Ihr *Calciumsalz*, $(C_8H_{15}O_3)_2Ca$, krystallisirt schwer und ist in Wasser und Alkohol löslich. Die freie Säure bildet fächerförmig gruppirte wasserfreie Krystalle

(1) JB. f. 1882, 740.

vom Schmelzpunkt 92°, welche in Wasser und Aether ziemlich schwer, in Alkohol leicht löslich sind und mit Wasserdampf nicht übergehen. Das *Silbersalz* ist amorph, das *Baryumsalz* zersetzt sich bei 120°. In hoher Temperatur destillirt die Säure unzersetzt. Ihre Constitution bleibt noch zu ermitteln.

L. Knorr (1) berichtete über die *Synthese von Furfuranderivaten* aus *Diacetbernsteinsäureäther*. Beim Erhitzen des letzteren für sich auf 200° oder bei der Behandlung mit kalter starker Salzsäure erhielt Er, wie früher Harrow (2), durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure den *Carbopyrotritarsäure-Monoäthyläther*, $C_{10}H_{12}O_5$. Concentrirte kalte Schwefel- und Phosphorsäure erzeugten dagegen den *Diäthyläther* der Säure, wonach die letztere eine Dicarbonsäure ist. Bei kurzem Aufkochen des Diacetbernsteinsäureäthers mit starker Salzsäure entsteht vorwiegend Carbopyrotritarsäurediäthyläther. Der Monoäthyläther (Aethersäure) läfst sich vorsichtig sublimiren. Er löst sich in Alkohol und Aether leicht, ferner unverändert in caustischen und kohlens. Alkalien. Wässerige oder alkoholische Kalilauge führt ihn beim Kochen leicht in Carbopyrotritarsäure (2) über. Der Diäthyläther, $C_{12}H_{16}O_5$, ist ein in Aether lösliches, bei 275,5° (735 mm Barometerst.) siedendes Oel. Er entsteht durch einfache Wasserabspaltung nach der Gleichung: $C_{12}H_{18}O_6 - H_2O = C_{12}H_{16}O_5$. Der Körper ist in Alkali unlöslich, indifferent gegen Hydrazin sowie Hydroxylamin und giebt mit alkoholischer Kalilösung glatt Carbopyrotritarsäure, $C_8H_8O_5$. Letztere ergiebt mit Natronkalk erhitzt ein flüchtiges, in Wasser unlösliches Oel, das sich mit Salzsäure roth färbt, beim Erhitzen mit Wasser auf 200° einen in Wasser löslichen Körper. Die Säure liefert *neutrale* und *saure Salze*. Erstere ergeben sich durch Fällen der wässerigen Lösungen der neutralen Alkalisalze mit neutralen Metallsalzlösungen als weifse Niederschläge. Das *Silbersalz*, $C_8H_6Ag_2O_5$, ist amorph oder mikrokrystallinisch und unbeständig gegen das Licht. Das *Blei-*, *Kupfer-*, *Nickel-*, *Kobalt-*, *Uran-*, *Baryum-* und *Calciumsalz* erscheinen in farb-

(1) Ber. 1884, 2863. — (2) JB. f. 1878, 731 f.

losen Krystallen. Beim Kochen der Carbopyrotritarsäure mit Alkali entstehen ihre neutralen Salze, nicht aber, wie Harrow (a. a. O.) angegeben hatte, Salze einer neuen Säure $C_8H_{10}O_6$. Kocht man eine Lösung der Carbopyrotritarsäure in Ammoniak bis zum Verschwinden des Geruches nach letzterem, so entsteht das *saure Ammoniumsalz*. Durch Umsetzung mit Metallsalzen entstehen daraus die *sauren Salze* der Carbopyrotritarsäure als weifse Niederschläge. Die sauren Salze von *Blei*, *Kupfer*, *Quecksilber*, *Kobalt*, *Nickel*, *Uran*, *Baryum* und *Calcium* resultiren derart in gut ausgebildeten Krystallen. Das lichtbeständige saure Silbersalz krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln. Es ist das von Harrow (a. a. O.) beschriebene Salz $C_8H_7AgO_5$. Der Carbopyrotritarsäure kommen nicht die von Harrow, sowie von A. Baeyer und W. H. Perkin (jun.) (1) beigelegten Constitutionsformeln zu, sondern sie ist als *Dimethylfurfurandicarbonsäure* $CO_2H-C=C(CH_3)-O-C(CH_3)=C-CO_2H$ aufzufassen. Das sogenannte *Monolacton* der *Dibenzoylbernsteinsäure* von Baeyer und Perkin (1) ist wahrscheinlich als *Diphenylfurfurandicarbonsäure* anzusprechen. — Durch Einwirkung von wässerigem oder alkoholischem Ammoniak auf Diacetbernsteinsäureäther erhielt Knorr den *Dimethylpyrroldicarbonsäureäther* : $CO_2(C_2H_5)C-C=C(CH_3)-NH-C(CH_3)=C-CO_2(C_2H_5)$, ein Isomeres der bei Reduction des Isonitroso-$\beta$-imidobuttersäureäthers von Demselben (2) erhaltenen gleichnamigen Verbindung. Anilin, p-Toluidin und $\beta$-Naphtylamin, an Stelle des Ammoniaks angewandt, erzeugten am Stickstoff substituirte Pyrrolderivate.

Zufolge F. Krafft (3) ist es Th. Steinmann gelungen, aus einem von 45 bis 47,5° schmelzenden käuflichen *Cetylalkohol (Aethal)* mit Hülfe der Ueberführung in die Essigsäureäther (4), Rectification der letzteren im Vacuum und Verseifen derselben, aufser *Hexadecylalkohol* auch *Octadecylalkohol* abzuscheiden. Beide Alkohole erwiesen sich als identisch mit den von Ersterem (4)

(1) Dieser JB.: aromatische Säuren (über Benzoylessigsäure, Ber. 1884, 59). — (2) Dieser JB. S. 619. — (3) Ber. 1884, 1627. — (4) JB. f. 1883, 866 f.

synthetisch dargestellten Körpern. — M. Guthzeit's (1) *Cetylessigsäure*, $C_{18}H_{36}O_2$, welche Dieser von der Stearinsäure der Fette verschieden fand, war nach Krafft kein reines Product. Als Steinmann nach einer der von Guthzeit angewandten Methoden *Malonsäure-Aethyläther* (10 Thle.) mit *Jodcetyl* (aus reinem Hexadecylalkohol bereitet, während Guthzeit von käuflichem, nur umkrystallisirtem Cetylalkohol ausging) erhitzte, den entstandenen Cetylmalonsäureäther mit höchst concentrirter Kalilauge auf dem Wasserbade verseifte, das Product in cetylmalons. Calcium verwandelte und dieses nach geeigneter Reinigung mit Salzsäure zerlegte, resultirte eine, aus schwachem Weingeist umkrystallisirt bei 120 bis 121° schmelzende *Cetylmalonsäure* (Guthzeit gab 117° an). Beim Erhitzen für sich über ihren Schmelzpunkt hinaus, am besten auf 150 bis 180°, zerfiel diese in Kohlenoxyd und normale *Stearinsäure* (Cetylessigsäure), $C_{18}H_{36}O_2$.

---

### Aromatische Alkohole.

A. Colson (2) studirte die Verseifung einfacher *aromatischer Aether* durch neutrale Körper. Bei den drei isomeren *Xylylenbromüren (Xyloldibromiden)*, $C_6H_4(CH_2Br)_2$ (3), wurde beim Erhitzen auf 100° in geschlossenen Röhren mit 2 Mol. Wasser die Grenze der Verseifung rascher als bei den Aethern der Fettreihe erreicht. Dieselbe war für die drei Isomeren die gleiche, wurde aber in variirenden Zeiten erreicht. Die abgespaltene Säuremenge beträgt nur etwa 9 Proc. der Theorie. Bei länger fortgesetztem Erhitzen zersetzen sich die aromatischen Körper rasch. Beim Stehenlassen dergleichen Bromide mit 1 Thl. gewöhnlichen Alkohols bei 30 bis 32° erfolgte die Verseifung rascher als in der Fettreihe, beim m-Derivate am schnellsten,

(1) JB. f. 1881, 766. — (2) Compt. rend. [illegible], 801. — (3) JB. f. 1882, 411 f.; ferner dieser JB. S. 953 und 552 (Baeyer und Perkin).

beim p-Derivate am langsamsten. Bei 100° zersetzen sich die Bromide mit 2 Mol. Amylalkohol rascher als die entsprechenden Chloride. In jeder Reihe scheint dabei eine gleiche Säuremenge (etwa 5 Proc. der totalen) die Verseifung zu begrenzen. Das m-Bromid wird fast völlig zersetzt unter Bildung des *Bromamylins* $C_6H_4(CH_2Br)CH_2OC_5H_{11}$. Die Einwirkung einfacher Aether (2 Mol.) auf obige Bromide erzeugt zusammengesetzte Aether (*Methyline*, *Aethyline* u. s. w.) von der Formel $C_6H_4(CH_2OR)_2$. Dieselbe ist unbedeutend bei 100°, bemerkbarer bei 150°, beträchtlich bei 185°.

Nach Demselben (1) verläuft die Einwirkung von *Phosphorpentachlorid* auf *aromatische Aether* je nach den Versuchsbedingungen sehr verschieden. Die Untersuchung erstreckte sich vorwiegend auf den *Tolylenglycolmonoäthyläther (Tolylenglycolmonoäthylin)*, $C_6H_4[-CH_2OC_2H_5, -CH_2OH]$, aus p-Xylol, welchen kochende Salzsäure in *Tolylenchlorid*, $C_6H_4(CH_2Cl)_2$, verwandelt. Erhitzt man das Aethylin (10 g) mit Phosphorpentachlorid (12 bis 14 g) nur bis das letztere schmilzt, so ergiebt sich *Tolylenglycolchloräthylin* als ein Oel, das nach dem Waschen mit heifsem Wasser und Trocknen im Vacuum bei 245 bis 250° siedet und durch *Terephtalsäurealdehyd* verunreinigt ist. Letzterer entsteht durch die Einwirkung des Wassers auf *Tolylendichlorid*, $C_6H_4(CHCl_2)_2$, welches sich neben dem Chloräthylin, Chloräthyl und Tolylenchlorid, $C_6H_4(CH_2Cl)_2$, gebildet hatte. In gröfserer Menge resultirt der Aldehyd, wenn $2^1/_2$ Thle. Phosphorpentachlorid zur Anwendung kommen und die durch Eingiefsen des Rohproducts in Wasser erzielte, erstarrende Fällung aus 70procentigem Alkohol und Wasser umkrystallisirt wird. — Das *Methylin* des *Benzylalkohols (Benzylmethyläther)*, $C_6H_5CH_2OCH_3$, liefert beim Erhitzen (8 g) mit Phosphorpentachlorid (21 g), neben Chlormethyl und Benzylchlorid, *Benzalchlorid*, wie sich aus dem Auftreten von Benzaldehyd beim Eingiefsen des Rohproducts in Wasser ergiebt.

(1) Bull. soc. chim. [2] 42, 152; Compt. rend. 99, 975 (Corresp.).

O. Stadler (1) beschrieb eine Methode zur schnellen Darstellung von *Phenylmercaptan*, welche darin besteht, daſs *benzolmonosulfos.* Natrium mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Kaliumsulfhydrat im Vacuum langsam destillirt wird. Dem Destillate entzieht man das Mercaptan durch Aether.

W. H. Greene (2) erhielt *Saligenin* durch 6stündiges Erhitzen von Methylenchlorid (30 g), Phenol (30 g), Natriumhydrat (40 g) und Wasser (50 g) in geschlossenem Gefäſse im Wasserbade. Behufs Reindarstellung des Körpers neutralisirt man nunmehr, erschöpft mit Aether, zieht dessen Verdunstungsrückstand wiederholt mit heiſsem Wasser aus, concentrirt diese Lösung stark, filtrirt sie nach dem Erkalten und stellt sie über Schwefelsäure. Es scheidet sich dann das Saligenin aus, welches noch aus heiſsem Wasser und aus Alkohol umzukrystallisiren ist.

Th. Zincke und A. Hebebrand (3) machten Mittheilungen über zwei isomere *Phenylmethylglycole*, die Sie aus Radziszewski's (4) *Allylbenzoldibromid* (*Phenylmethyläthylenbromür*, $C_6H_5$–CHBr–BrCH–$CH_3$) gewannen. — *α-Phenylmethylglycol* entsteht durch Kochen des Dibromids in essigs. Lösung mit Kaliumacetat, Verdünnen mit Wasser, Aufnehmen des entstandenen Essigäthers mit Aether und Verseifen desselben mit alkoholischer Kalilauge. Nachdem vorhandenes Monobromid, $C_6H_5C_3H_4Br$, durch Wasserdampf verjagt worden, wird die alkalische Flüssigkeit wiederholt mit Aether erschöpft, welcher beim Verdunsten das Glycol als schwach gelbliches, in trockenem Zustande bei längerem Stehen krystallinisch erstarrendes Oel hinterläſst. Wasser, Alkohol, Aether, Aceton, Chloroform und Benzol lösen es sehr leicht, Ligroin und Benzin schwer. Aus einer Aether-Benzin-Mischung scheidet es sich zum Theile in tafelförmigen Krystallen aus, welche nach Bodewig dem mono- oder dem asymmetrischen Systeme angehören, parallel einer prismatischen Fläche gut spaltbar sind und bei 52 bis 53° schmelzen. — *β-Phenylmethylglycol* wird durch Kochen obigen

(1) Ber. 1884, 2080. — (2) Chem. News 50, 76. — (3) Ber. 1884, 708. — (4) JB. f. 1874, 393.

Dibromides mit benzoës. Silber in Benzol- oder Toluollösung, Verseifen des entstehenden unreinen syrupösen Benzoësäureäthers, Entfernen der Nebenproducte und Extraction mit Aether, oder besser durch drei- bis viertägiges Kochen des Dibromids mit einer Lösung von kohlens. Kalium (1 : 6), Entfernung des vorhandenen Monobromids und Ausziehen mit Aether rein erhalten. Es ist schwerer löslich als das $\alpha$-Derivat. Beim Verdunsten seiner Aceton- oder Aetherlösung ergeben sich monosymmetrische, nach der Basis tafelförmige und danach gut spaltbare Krystalle vom Schmelzpunkt 92 bis 93°. Beide Alkohole haben die Formel : $C_6H_5$-CH(OH)-(OH)CH-$CH_3$. Ihre Bildung und ihre Eigenschaften entsprechen ganz denen der Hydrobenzoïne (1). Ebensowenig wie diese lassen sie sich direct in einander überführen, wohl aber dem Anscheine nach ihre Benzoësäureäther. Dieselben vermuthen, dafs alle Dibromide der allgemeinen Formel X-CHBr-BrCHX, in welcher X ein aromatisches Radical oder ein Alkyl bedeutet, zwei isomere Alkohole, die Dibromide von der Formel X-CHBr-$CH_2$Br dagegen analog dem Styrolendibromid, $C_6H_5$-CHBr-$CH_2$Br (2) nur einen einzigen Alkohol liefern werden.

A. Colson (3) untersuchte näher den *Phtalalkohol* (4) *(o-Xylylenglycol, o-Xylolglycol, Phtalglycol)*, $C_6H_4(CH_2OH)_2$, welchen Er durch Kochen des *o-Xylylenbromürs (o-Xyloldibromids)* (5) mit der theoretischen Menge kohlens. Kaliums und 20 bis 30 Thln. Wasser, Verdampfen im Vacuum zur Trockne, Ausziehen mit Aether und Verdunsten des letzteren in rhomboïdalen Tafeln vom Schmelzpunkt 64,2 bis 64,8° erhielt. Bei 16° lösen ihn 5 Thle. Aether und 6 Thle. Wasser; von Alkohol wird er noch leichter aufgenommen. Bei 75° ist das spec. Gewicht 1,141. Der Körper schmeckt bitter. Beim Kochen mit concentrirter Chlor- und Bromwasserstoffsäure ergiebt er das entsprechende Dichlorid resp. Dibromid. *o-Xylylenbromür*,

(1) JB. f. 1876, 430. — (2) Daselbst 1877, 589. — (3) Compt. rend. **96**, 1548; J. pr. Chem. [2] **30**, 188 (Ausz.). — (4) JB. f. 1879, 504. — (5) JB. f. 1882, 418 (Radziszewski und Wispek).

$C_6H_4(CH_2Br)_2$, stellt man durch tropfenweisen Zusatz von Brom zu o-Xylol bei 140 bis 190° und Umkrystallisiren der mit Aether gewaschenen Fällung aus Alkohol dar. Es schmilzt bei 94,6° (1) und ergiebt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in wässeriger Lösung Phtalsäure. Aether, Alkohol und Petroleumäther lösen es leichter in der Hitze als in der Kälte. Von Alkohol wird es theilweise verseift (2). *o-Xylylenchlorür (o-Xyloldichlorid)*, $C_6H_4(CH_2Cl)_2$, bildet in Aether und Ligroin sehr leicht lösliche, leicht sublimirbare, bei 54,8° (3) schmelzende Krystalle vom spec. Gewicht 1,33 bei 20°. — Hessert (4) hatte diesen Körper in unreinem Zustande als eine nicht destillirbare und nicht krystallisirende Flüssigkeit erhalten.

M. Fileti (5) beobachtete bei der Destillation des *Cuminalkohols (Cumylalkohols)* in Gegenwart von geringen Mengen mineralischer Substanzen eine Zersetzung desselben. So kommt es sehr oft vor, daſs durch Reaction von alkoholischem Kali auf Cuminsäurealdehyd (Cuminol) (6) jener Alkohol nicht erhalten wird. Fileti verfuhr dabei in folgender Weise : Der Aldehyd wurde während einer Stunde unter Rückfluſs mit 4 bis 5 Vol. alkoholischer Kalilauge (1 Thl. Kaliumhydrat auf 3 Thle. gewöhnlichen Alkohols enthaltend) erhitzt, sodann mit Wasserdampf behandelt, das Destillat mit Aether geschüttelt, dessen Verdunstungsrückstand einige Tage mit concentrirter Natriumdisulfitlösung stehen gelassen, von Neuem mit Aether erschöpft, dieser Extract einigemale mit Wasser gewaschen und entweder direct oder nach dem Trocknen mit Chlorcalcium vom Aether befreit und der Rückstand destillirt. Bei letzterer Operation trübt sich der Kolbeninhalt fast immer unter Abscheidung von Wasser und Bildung einer bei etwa 350° übergehenden öligen

(1) Baeyer und Perkin, dieser JB. S. 552, gaben 93°, Radziszewski und Wispek (JB. f. 1882, 413) 143° an. Letztere hatten nach Colson's Meinung das p-Derivat in Händen. — (2) Siehe diesen JB. S. 950. — (3) Rayman (JB. f. 1876, 391) hatte dafür den Schmelzpunkt 103° des p-Derivates angegeben. — (4) JB. f. 1879, 504. — (5) Gazz. chim. ital. 14, 496. — (6) JB. f. 1854, 586; f. 1877, 624.

Flüssigkeit. Wäscht man dagegen die zweite Aetherlösung der Reihe nach mit höchst verdünnter Natriumcarbonat- und Salzsäurelösung sowie mit destillirtem Wasser und verfährt sonst wie oben, so ergiebt sich fast ausschliefslich Cuminalkohol. Jene hochsiedende Flüssigkeit ist *Cumyläther*, $[C_6H_4(C_3H_7)CH_2-]_2O$, welchen Derselbe auch durch Reaction von Natriumcumylat mit Cumylchlorid erhielt. Um *Natriumcumylat* zu bereiten, behandelt man 10 g Cumylalkohol zunächst in der Kälte, dann in der Hitze (1) mit 1,2 g Natrium und wäscht das, eine compacte Masse bildende Product einigemal rasch mit trockenem Aether. Mit Wasser zersetzt sich der Körper rasch in Cuminalkohol und Natriumhydrat. Bei kurzem Erhitzen desselben mit Cumylchlorid entsteht der Cumyläther, welcher der mit Wasser behandelten Masse durch Aether entzogen und durch Rectificiren rein gewonnen wird. Der Körper bildet eine farblose, ölige, süfslich riechende Flüssigkeit, welche leichter als Wasser ist und gegen 240° unter theilweiser Zersetzung in Cuminaldehyd und Cymol (nicht Isocymol, wie zu erwarten gewesen wäre) siedet.

---

## Phenole.

P. Ebell (2) suchte die Ursachen für das Rothwerden (3) der krystallisirten weifsen *Carbolsäure* festzustellen und machte einige Vorschläge zur Verhinderung desselben.

C. Zulkowsky (4) berichtete über *farbige Verbindungen des Phenols mit aromatischen Aldehyden*. Bei der Reaction von *Salicylaldehyd* und Phenol nahm Er, abweichend von Liebermann und Schwarzer (5), sowie Trzcinski (6), auf 61 g

(1) Erhitzt man zu hoch, so nimmt die Menge des stets in geringer Quantität als Nebenproduct entstehenden *Cymols* zu. — (2) Rep. anal. Chem. 1884, 17. — (3) JB. f. 1883, 875. — (4) Monatsh. Chem. 5, 108; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 89, 474. — (5) JB. f. 1876, 465. — (6) JB. f. 1883, 967.

$C_6H_4(CH_2Br)_2$, stellt man durch tropfenweisen Zu[illegible]
zu o-Xylol bei 140 bis 190° und Umkrystallisir[illegible]
gewaschenen Fällung aus Alkohol dar. Es [illegible]
und ergiebt bei der Oxydation mit Kaliu[illegible]
seriger Lösung Phtalsäure. Aether, A[illegible]
äther lösen es leichter in der Hitze [illegible]
Alkohol wird es theilweise verseift (? [illegible]
*loldichlorid)*, $C_6H_4(CH_2Cl)_2$, bilde[illegible]
leicht lösliche, leicht sublimirb[illegible]
Krystalle vom spec. Gewicht 1[illegible]
diesen Körper in unreinem Z[illegible]
und nicht krystallisirende F[illegible]

M. Fileti (5) beobs[illegible] . aut
*alkohols (Cumylalkohols)* [illegible] am besten
mineralischer Substanz [illegible] ldehyd und 154 g
es sehr oft vor, dafs [illegible] ein Gemisch aus 26 g
Cuminsäurealdehyd [illegible] Schwefelsäure zu und erhitzt
wird. Fileti ve[illegible]. Die heifse Masse wird in viel
wurde während [illegible] und das metallisch-grüne Harz wiederholt
alkoholischer [illegible] oduct enthält mindestens zwei verschiedene
wöhnlichen [illegible] als aber Aurin oder *Oxyaurin* (1). Zur Tren-
dampf be[illegible] den Körper von einander löst man das Harz in
Verduns[illegible] ker, warmer Natronlauge und leitet überschüssige
disulfit[illegible] Säure ein. Es fällt eine ockergelbe Masse aus. Das
dieser [illegible] gelbe Filtrat wird auf etwa 90° erwärmt und mit starker
dire[illegible] völlig ausgefällt. Dadurch erhält man einen amorphen,
b[illegible] gelben, grün metallglänzenden Farbstoff, welcher nach
[illegible] Erkalten abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet
wird. Der Körper gleicht alsdann im Aeufseren völlig dem
Corallin. Er unterscheidet sich vom Aurin (2) durch folgende
Merkmale: Die alkoholische Lösung ist satter gefärbt, giebt mit
Ammoniak keinen Niederschlag und zeigt ein Roth mit violet-
terem Ton. Eisessig löst den Farbstoff sehr schwer. Mit alko-
holischem Ammoniak auf 180° erhitzt, ergiebt dieser kein Ros-

(1) JB. f. 1883, 967. — (2) JB. f. 1878, 595.

ihm ähnlichen Farbstoff. Nascirender Wasserstoff
holischen Lösung kein krystallisirendes Leuko-
ionsproduct oxydirt sich sehr leicht. Mit
ergiebt der Farbstoff kein Dioxybenzo-
beerige Producte, beim Erhitzen mit
Der Körper enthielt 71,92 bis
79 bis 4,86 Proc. Wasserstoff.
e Säure erzeugte ockergelbe
ler in Natronlauge gelöst
odann mit kochendem
viel Wasser gegossen,
Die resultirenden dunkeln,
sich in Weingeist mit braun-
violetter Farbe von großer Inten-
zt, ergiebt der Körper keinen blauen
Analyse ergab 77,18 Proc. Kohlenstoff, 4,97
off und 0,74 Proc. Schwefel, letzteren wohl als
ung. — Ersetzt man bei der Reaction mit Phenol
licylaldehyd durch *p-Oxybenzaldehyd*, so treten dieselben
scheinungen und Producte auf, welche den vorigen in Aus-
sehen und Zusammensetzung völlig gleichen. Der nach dem
vorigen Recepte neben einem ockergelben erhaltene aurinähn-
liche Farbstoff enthielt 72,95 Proc. Kohlenstoff und 4,76 Proc.
Wasserstoff, entsprechend der Formel $C_{26}H_{20}O_6$ (2). Zulkowsky stellt für die Bildung dieses Körpers die Gleichung auf: $2C_7H_6O_2 + 2C_6H_6O + 2O = C_{26}H_{20}O_6 + 2H_2O$.
Die von Liebermann (3) angegebene Constitutionsformel $(C_6H_4OH)_2=C(OH)-C(OH)=(C_6H_4OH)_2$ wäre demnach umzuändern in $(C_6H_4OH)_2=C-O-O-C=(C_6H_4OH)_2$ (mit Bindungsstrich zwischen den beiden C). Den mit den beiden Oxybenzaldehyden erhaltenen aurinähnlichen Farbstoff nennt Zulkowsky *Auron*. Ein Körper von ganz ähnlichen

(1) JB. f. 1878, 595. — (2) Liebermann gab in der JB. f. 1878, 631 citirten Abhandlung $C_{26}H_{22}O_6$ an. — (3) Siehe daselbst.

des ersteren 49 g des letzteren und setzte allmählich eine Mischung von 50 g Schwefelsäure und 16 g Eisessig unter Kühlung hinzu. Das erstarrende rothe Product wurde mit Permanganat in alkalischer Lösung oxydirt und aus dem Filtrate der Farbstoff durch Schwefelsäure ausgefällt. Die getrocknete Substanz bildet ein amorphes, ziegelrothes Pulver, welches sich in Weingeist mit braungelber und in Kalilauge mit rothvioletter intensiver Farbe löst. Kochendes Anilin verändert es nicht. Der Körper enthielt 74,5 Proc. Kohlenstoff, 4,5 Proc. Wasserstoff und 1,1 Proc. Schwefel, letzteren nicht in Form von beigemengter Schwefelsäure. Bei der Einwirkung von Salicylaldehyd auf Phenol entsteht ein aurinähnlicher Farbstoff nur dann, wenn das Phenol in großsem Ueberschusse (4 Mol. auf 1 Mol. des Aldehyds) zur Verwendung gelangt. Am besten setzt man einer Mischung von 50 g Salicylaldehyd und 154 g Phenol unter guter Kühlung allmählich ein Gemisch aus 26 g Eisessig und 82 g concentrirter Schwefelsäure zu und erhitzt etwa $^1/_2$ Tag lang auf 120°. Die heiſse Masse wird in viel heiſses Wasser gegossen und das metallisch-grüne Harz wiederholt ausgekocht. Das Product enthält mindestens zwei verschiedene Substanzen, niemals aber Aurin oder *Oxyaurin* (1). Zur Trennung der beiden Körper von einander löst man das Harz in mäſsig starker, warmer Natronlauge und leitet überschüssige schweflige Säure ein. Es fällt eine ockergelbe Masse aus. Das tief goldgelbe Filtrat wird auf etwa 90° erwärmt und mit starker Salzsäure völlig ausgefällt. Dadurch erhält man einen amorphen, orangegelben, grün metallglänzenden Farbstoff, welcher nach dem Erkalten abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet wird. Der Körper gleicht alsdann im Aeuſseren völlig dem Corallin. Er unterscheidet sich vom Aurin (2) durch folgende Merkmale: Die alkoholische Lösung ist satter gefärbt, giebt mit Ammoniak keinen Niederschlag und zeigt ein Roth mit violetterem Ton. Eisessig löst den Farbstoff sehr schwer. Mit alkoholischem Ammoniak auf 180° erhitzt, ergiebt dieser kein Ros-

(1) JB. f. 1883, 967. — (2) JB. f. 1878, 595.

anilin oder einen ihm ähnlichen Farbstoff. Nascirender Wasserstoff erzeugt in der alkoholischen Lösung kein krystallisirendes Leukoproduct. Das Reductionsproduct oxydirt sich sehr leicht. Mit Wasser auf 250° erhitzt ergiebt der Farbstoff kein Dioxybenzophenon (1), sondern nur theerige Producte, beim Erhitzen mit Anilin einen blauen Farbstoff. Der Körper enthielt 71,92 bis 72,80 Proc. Kohlenstoff und 4,79 bis 4,86 Proc. Wasserstoff. Der oben erwähnte, durch schweflige Säure erzeugte ockergelbe Niederschlag wird zur Reinigung wieder in Natronlauge gelöst und mit schwefliger Säure ausgefällt, sodann mit kochendem Alkohol aufgenommen, die Lösung in viel Wasser gegossen, Salzsäure hinzugefügt und erwärmt. Die resultirenden dunkeln, metallisch grünen Körner lösen sich in Weingeist mit braungelber, in Alkalien mit rothvioletter Farbe von großer Intensität. Mit Anilin erhitzt, ergiebt der Körper keinen blauen Farbstoff. Seine Analyse ergab 77,18 Proc. Kohlenstoff, 4,97 Proc. Wasserstoff und 0,74 Proc. Schwefel, letzteren wohl als Verunreinigung. — Ersetzt man bei der Reaction mit Phenol den Salicylaldehyd durch *p-Oxybenzaldehyd*, so treten dieselben Erscheinungen und Producte auf, welche den vorigen in Aussehen und Zusammensetzung völlig gleichen. Der nach dem vorigen Recepte neben einem ockergelben erhaltene aurinähnliche Farbstoff enthielt 72,95 Proc. Kohlenstoff und 4,76 Proc. Wasserstoff, entsprechend der Formel $C_{26}H_{20}O_6$ (2). Zulkowsky stellt für die Bildung dieses Körpers die Gleichung auf: $2\,C_7H_6O_2 + 2\,C_6H_6O + 2\,O = C_{26}H_{20}O_6 + 2\,H_2O$. Die von Liebermann (3) angegebene Constitutionsformel $(C_6H_4OH)_2{=}C(OH){-}C(OH){=}(C_6H_4OH)_2$ wäre demnach umzuändern in $(C_6H_4OH)_2{=}C{-}O{-}O{-}C{=}(C_6H_4OH)_2$ (die beiden C unter sich verbunden). Den mit den beiden Oxybenzaldehyden erhaltenen aurinähnlichen Farbstoff nennt Zulkowsky *Auron*. Ein Körper von ganz ähnlichen

(1) JB. f. 1878, 595. — (2) Liebermann gab in der JB. f. 1878, 631 citirten Abhandlung $C_{26}H_{22}O_6$ an. — (3) Siehe daselbst.

Eigenschaften verblieb bei längerem Erhitzen des aus einer alkalischen Corallinlösung durch Uebersättigen mit schwefliger Säure und Versetzen des erwärmten Filtrates mit Salzsäure erhaltenen orangegelben Niederschlages (1) auf 120° und Umkrystallisiren des Rückstandes aus 60procentigem Weingeist in der Mutterlauge. Um ihn zu isoliren, verdampft man zur Trockene, nimmt mit absolutem Alkohol auf, leitet Ammoniak ein, verdampft das Filtrat und kocht den Rückstand mit verdünnter Salzsäure aus. Die alkalische Lösung dieses Körpers zeigt aber ein entschieden gelberes Roth als die des Aurons. Auch war die Zusammensetzung des ersteren von der des Aurons etwas abweichend, nämlich 69,82 Proc. Kohlenstoff und 4,40 Proc. Wasserstoff, entsprechend der Formel $C_{22}H_{16}O_6$.

H. v. Pechmann und J. B. Cohen (2) haben die Auffassung der aus *Phenolen* mit *Acetessigäther* und Derivaten desselben entstehenden Verbindungen (3) als in der Seitenkette *substituirte Cumarine* oder *Oxycumarine* weiter begründet. — Wird *β-Methylumbell-p-methylläthersäure* (4) vorsichtig erhitzt, so geht sie unter Kohlensäureverlust in *Allylresorcinmonomethyläther* $C_6H_3{\equiv}[-OCH_{3[4]}, -OH_{[2]}, -C(CH_3){=}CH_{2[1]}]$ über, welcher ein dickflüssiges, angenehm riechendes, bei 245 bis 250° siedendes, mit den meisten Lösungsmitteln mischbares, in Wasser unlösliches Oel vorstellt. Natronlauge und starke Schwefelsäure lösen es. *Dimethyl-β-methylumbellsäure-Methyläther*, $C_6H_3{\equiv}[-OCH_{3[4]}, -OCH_{3[2]}, -C(CH_3){=}CH{-}CO_2CH_{3[1]}]$, läßt sich durch 5stündiges Erhitzen der β-Methylumbell-p-methyläthersäure mit der berechneten Menge Natriumalkoholat und Jodmethyl in Methylalkohollösung auf 90° im geschlossenen Rohre, Verjagen des Methylalkohols, Zusatz von etwas Natronlauge, Extrahiren mit Aether und Verdunsten des letzteren als ein in den gewöhnlichen Solventien lösliches Oel vom Siedepunkt 310 bis 320° gewinnen. Wird dieser Aether mit alkoholischem Kali

(1) Vgl. Zulkowsky, JB. f. 1878, 597. — (2) Ber. 1884, 2129. — (3) JB. f. 1883, 1065 ff. (v. Pechmann und Duisberg). — (4) Daselbst, 1067.

behandelt, so entsteht *Dimethyl-β-methylumbellsäure*, $C_6H_3 \equiv$ $[-OCH_{3[4]}, -OCH_{3[2]}, -C(CH_3)=CH-CO_2H_{[1]}]$, welche aus verdünntem Alkohol in kleinen farblosen, bei 145° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Die Säure löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Das *Silbersalz*, $C_{12}H_{13}AgO_4$, bildet ein weifses, körniges Pulver. *Dimethyl-β-resorcylsäure*, $C_6H_3 \equiv [-OCH_{3[4]}, -OCH_{3[2]}, -COOH_{[1]}]$ (1), wird durch Oxydation der vorigen Säure in sehr verdünnter alkalischer Lösung mit berechneten Mengen Kaliumpermanganat gebildet. Man dampft stark ein, säuert an, zieht mit Aether aus, verjagt diesen und krystallisirt das allmählich erstarrende Oel aus kochendem Wasser um. Die gewonnenen feinen weifsen Nadeln schmelzen bei 107 bis 108°. Durch Vorstehendes ist bewiesen, dafs im β-Methylumbelliferon (2) (von Anderen (3) *Resocyanin* genannt) die Seitenketten sich in derselben relativen Stellung befinden wie im Umbelliferon. — In Chloroform suspendirt ergiebt das *β-Methylumbelliferon* mit überschüssigem Brom *β-Methylbromumbelliferondibromid*, $C_6H_2Br \equiv [-OH,$ $-C(CH_3)Br-CHBr-CO_2-]$, von Michael (3) *Tribromresocyanin* genannt. Es zeigt die von Diesem angegebenen Eigenschaften. Mit verdünnter Natriumcarbonatlösung ergiebt es eine schön violette Reaction. *β-Methylbromumbelliferonmethylätherdibromid*, $C_6H_2Br \equiv [-OCH_{3[4]}, -_{[1]}C(CH_3)Br-CHBr-CO_{2[2]}-]$, erhält man durch Zusatz von Brom zu in Chloroform suspendirtem *β-Methylumbelliferonmethyläther*, so lange noch Entfärbung stattfindet, unter Kühlung. Die Verbindung scheidet sich in farblosen Nädelchen ab, die nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bei 233 bis 235° schmelzen. Sie löst sich nicht in Wasser, etwas in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig. Von kochender alkoholischer Kalilauge wird sie unter Bildung von *Bromoxy-β-methylcumarilsäure* (4), $C_6H_2Br \equiv [-OH_{[4]}, -_{[1]}C(CH_3)=C(CO_2H)$

(1) JB. f. 1880, 656; f. 1882, 709; f. 1883, 932. — (2) JB. f. 1883, 1065 ff. — (3) JB. f. 1881, 550 (Wittenberg); f. 1882, 716 (Schmid, Wittenberg); f. 1883, 938 (Michael). — (4) Ueber Cumarilsäure vgl. JB. f. 1872, 566; f. 1882, 953.

$-O_{[3]}-]$, gelöst. Zur Reindarstellung der Säure verdünnt man mit Wasser, verjagt den Alkohol, säuert nach dem Erkalten an, löst die Ausscheidung in wenig Natronlauge, fällt das Natriumsalz durch längeres Einleiten von Kohlensäure aus, zerlegt dasselbe in concentrirter wässeriger Lösung mit Salzsäure und krystallisirt die Säure aus verdünntem Alkohol um. Die schönen farblosen Nadeln schmelzen bei 221° unter Zersetzung, lösen sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, schwer in Benzol, nicht in Wasser. Die *Salze* mit den Schwermetallen sind unlösliche Niederschläge. Ein dem Cumaron (1) anscheinend entsprechendes Product ergiebt sich durch Erhitzen des *Silbersalzes* der Bromoxy-β-methylcumarilsäure im Kohlensäurestrom als gelbes öliges Destillat, welches allmählich krystallinisch wird. Gelinde Oxydationsmittel liefern damit einen tiefblau gefärbten Körper. — Wird eine Lösung von β-Methylumbelliferonmethyläther in verdünntem Alkohol in gelinder Wärme allmählich mit überschüssigem 3procent. Natriumamalgam versetzt und damit digerirt, bis das letztere in der Kälte flüssig bleibt, sodann der Alkohol verjagt, Salzsäure zugesetzt und das ausfallende braune Harz aus Eisessig umkrystallisirt, so resultirt *Methoxy-β-methylhydrocumarinsäureanhydrid*, $C_{22}H_{22}O_6$, in fast farblosen, durchsichtigen Prismen vom Schmelzpunkt 243 bis 244°. Der Körper löst sich nicht in Alkohol, Aether und kalten Alkalilaugen, wohl aber in kochender concentrirter Natronlauge. Derselbe zersetzt sich beim Destilliren partiell. — Dieselben stellten *Nitroderivate* des β-Methylumbelliferons durch Zusatz von Salpetersäure zu der in 3 Thln. Eisessig vertheilten Verbindung dar. Um *Mononitro-β-methylumbelliferon*, $C_{10}H_7(NO_2)O_3$, zu erhalten, mufs man genau die berechnete Menge Salpetersäure anwenden und gut kühlen. Aus Eisessig krystallisirt der Körper in strohgelben Nadeln, die nicht in Wasser, schwer in Alkohol, Benzol und Eisessig löslich sind. Das *Dinitroderivat*, $C_{10}H_6(NO_2)_2O_3$, entsteht unter Anwendung überschüssiger Salpetersäure und schliefslicher Erwärmung. Die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte

(1) JB. f. 1882, 954.

Substanz schmilzt bei 220°, löst sich leicht in Alkohol und Eisessig, schwer in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Durch Reduction des Mononitroderivates mit Zinn und Salzsäure wird *Amido-β-methylumbelliferon*, $C_{10}H_7(NH_2)O_3$, gebildet, welches aus der mit Schwefelwasserstoff entzinnten Flüssigkeit durch kohlens. Natrium gefällt, in wenig verdünnter Salzsäure gelöst und durch überschüssige Schwefelsäure in Form ihres in kaltem Wasser sehr schwer löslichen *Sulfates*, $[C_{10}H_7(NH_2)O_3]_2 . H_2SO_4 . 2 H_2O$, gefällt wird. Die freie Base erscheint aus Wasser in gelblichen, bei 247° schmelzenden, schwer in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, aber in Alkalien und starker Schwefelsäure löslichen Nadeln. — *Nitrosoamido-β-methylumbelliferon*, $C_{10}H_6(NO)(NH_2)O_3$, resultirt auf Zusatz von Natriumnitrit zu dem in Wasser vertheilten schwefels. Salze der Base in rothgelben Krystallen, die sich in der Hitze unverändert auflösen. Der in Alkohol leicht, in Wasser, Aether, Benzol und Chloroform schwer lösliche Körper zersetzt sich bei 140°. Er besitzt keine basischen Eigenschaften, löst sich dagegen in Alkalilaugen. Die Liebermann'sche Reaction ergiebt das Product sehr schön.

H. v. Pechmann und J. B. Cohen (1) stellten aus *Phenolen* und *Acetessigäther* weitere (2) Verbindungen dar und zwar nach der von v. Pechmann und Duisberg (3) angegebenen Vorschrift. Das *m-β-Methylcumarin* (4) kann auch als *β-5-Dimethylcumarin*, $C_6H_3\equiv[-CH_{3[5]}, -_{[1]}C(CH_3)=CH-CO_{2[2]}-]$, bezeichnet werden. Der Körper schmilzt bei 148°. Das frühere *Dioxy-β-methylcumarin* (4) ist jetzt als *β-Methyldaphnetin* $C_6H_2\equiv[-OH_{[4]}, -OH_{[3]}, -_{[1]}C(CH_3)=CH-CO_{2[2]}-]$ aufzufassen. Es gleicht dem Daphnetin (5) in jeder Hinsicht, mit welchem es, außer den schon früher angeführten, auch die Reaction mit Disulfit und Ferricyankalium gemeinsam hat. Lösungen beider Basen in Disulfitlösung ergeben mit Eisenchlorid eine intensive

(1) Ber. 1884, 2187. — (2) JB. f. 1882, 716 f.; f. 1883, 988, 1065; dieser JB. S. 958. — (3) JB. f. 1883, 1065. — (4) Daselbst S. 1068. — (5) Dieser JB.: aromatische Säuren (v. Pechmann, Cumarin) und Pflanzenchemie (Will und Jung, Daphnetin).

blaue Färbung. Wittenberg's (1) *Allylendigallein* ist mit dem $\beta$-Methyldaphnetin identisch, doch ist die von Diesem angegebene Formel $C_{15}H_{12}O_6$ in $C_{10}H_8O_4$ umzuändern. Das von Wittenberg aus *Orcin* und Acetessigäther erhaltene Product vom Schmelzpunkt 249° ist ein *Methylderivat* des *Homoumbelliferons* (2) oder *β-6-Dimethylumbelliferon*, $C_6H_2\equiv[-CH_{3[6]}, -OH_{[4]}, -_{[1]}C(CH_3)=CH-CO_{2[2]}-]$. Es löst sich leicht in Eisessig, schwer in Benzol und Chloroform. Concentrirte Schwefelsäure und verdünnte Alkalien nehmen es auf. Die mit Disulfit erzielte Lösung ergiebt mit Eisenchlorid, wie beim Homoumbelliferon, eine rothe Färbung. Die *Acetylverbindung*, $C_{13}H_{12}O_4$, krystallisirt aus Alkohol in weißen, bei 195° schmelzenden, leicht in Alkohol, Eisessig, Benzol und Chloroform, schwer in Aether, nicht in Wasser löslichen Nadeln. *Phloroglucin* und Acetessigäther liefern das *4-6-Dioxy-β-methylcumarin*, $C_6H_2\equiv[-OH_{[6]}, -OH_{[4]}, -_{[1]}C(CH_3)=CH-CO_{2[2]}-]$, welches aus Alkohol in farblosen, bei 282 bis 284° schmelzenden Nadeln krystallisirt, sich leicht in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser, Benzol und Chloroform, fast nicht in Aether, leicht in verdünnten Alkalien löst. Das *Acetylderivat*, $C_{14}H_{12}O_6$, erscheint aus Alkohol in weißen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 138 bis 140°, löst sich nicht in Wasser, schwer in Aether, leicht in Alkohol, Eisessig und Chloroform. Das aus *β-Naphtol* und Acetessigäther entstehende *β-Methylcumarin* des *Naphtalins*, $C_{10}H_6=[-C(CH_3)=CH-CO_2-]$, ergiebt sich aus verdünntem Alkohol in weißen, glänzenden, bei 161 bis 162° schmelzenden Nadeln. Es wird von Alkohol, Benzol und Chloroform, kaum von Wasser oder Aether aufgenommen. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit urangrüner Fluorescenz.

Nach Ad. Staub und W. Smith (3) besitzen die bei der *Aurinfabrikation* auftretenden weißen Krystalle thatsächlich die von Claparède und Smith (4) angegebene Zusammensetzung. Völlig rein erhält man den Körper durch Umkrystalli-

(1) JB. f. 1882, 716. — (2) Dieser JB.: aromatische Säuren (v. Pechmann und Welsch, Cumarine). — (3) Ber. 1884, 1740. — (4) JB. f. 1883, 948.

siren aus Eisessig und Trocknen über einem Gemische von Aetzkalk und Chlorcalcium. Die reine Verbindung schmilzt unter geringer Zersetzung bei etwa 126 bis 127°. Bei mehrstündigem Erhitzen in geschlossenem Rohre auf 180° zersetzt sie sich vollständig in Phenol, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser. Erwärmt man das Product *(Phenylorthooxalsäureäther)* (1) mit concentrirter Schwefelsäure, so bildet sich Aurin. Dafs der Körper aber kein Zwischen- sondern ein Nebenproduct des Aurinprocesses ist, zeigt das Auftreten desselben beim Einleiten von Phenoldampf in sublimirende wasserfreie Oxalsäure. Dafs bei jenem Vorgange auch nicht, wie Zulkowsky (2) annahm, nascirende Kohlensäure eine Rolle spielt, beweist der Umstand, dafs bei langsamem Erhitzen von Malonsäure (2 g), mit Phenol (5 g) und Schwefelsäure (10 g) auf 120° kein rothes Product entsteht. — Die beiden *Naphtole* ergeben mit Oxalsäure ähnliche Verbindungen wie das Phenol. *β-Naphtylorthooxalsäureäther*, $C_2H_2O_4 . (C_{10}H_7OH)_2$, wird durch Erhitzen der entsprechenden Mengen Oxalsäure und β-Naphtol (etwas Naphtol im Ueberschufs) in Eisessiglösung bis nahe zum Sieden erhalten. Das in der Kälte sich ausscheidende weifse Pulver wird, nach dem Trocknen in der oben angegebenen Weise, mit Ligroin ausgekocht und aus Eisessig umkrystallisirt. Das weifse krystallinische Pulver schmilzt bei 167° unter schwacher Zersetzung. Bei der Destillation zersetzt es sich gröfstentheils in Naphtol und Ameisensäure. Die übrigen Eigenschaften entsprechen denjenigen des Phenylderivates. Der in analoger Weise erhaltene *α-Naphtylorthooxalsäureäther*, $C_2H_2O_4 . (C_{10}H_7OH)_2$, schmilzt bei 163° unter partieller Zersetzung. Aussehen und Eigenschaften entsprechen denen der β-Verbindung. Die Naphtolverbindungen bilden sich auch bei mehrstündigem Erhitzen der Naphtole mit wasserfreier Oxalsäure auf 120 bis 130°.

K. Buch (3) berichtete über die Ueberführung von *Phenolen* in *Amine* (4). Ein Gemenge gleicher Moleküle *Benzolphenol*

(1) JB. f. 1883, 943. — (2) Vgl. die in diesem JB. S. 955 citirte Abhandlung. — (3) Ber. 1884, 2634. — (4) JB. f. 1881, 454; f. 1882, 462 ff.

und *p-Toluidin* mit überschüssigem Chlorzink ergiebt bei 20-stündigem Erhitzen auf 260 bis 300° *Phenyl-p-tolylamin* (Schmelzpunkt 87°, Siedepunkt 334°). Derselbe Körper entstand bei gleicher Behandlung von *p-Kresol* und *Anilin*. In beiden Fällen war die Umsetzung keine vollständige. Bei Ersatz des Chlorzinks durch Chlorcalcium lieferten Phenol und p-Toluidin nur sehr wenig von jener Base. p-Kresol und Anilin erzeugten bei 8-stündigem Erhitzen mit Antimontrichlorid auf 260° dieselbe Base in besserer Ausbeute neben *Diphenylamin*. Erhitzt man ein Gemenge aus gleichen Mol. von Benzolphenol und p-Toluidin mit Phosphorsäureanhydrid 8 Stunden lang auf 260°, so entsteht *Di-p-tolylamin*. *p-Kresol* giebt bei 20 stündigem Erhitzen mit Chlorzinkammoniak auf 300° p-Toluidin und *Di-p-tolyloxyd*, $(C_7H_7)_2O$. Letzteres hinterblieb beim Ausziehen des Röhreninhalts mit verdünnter Salzsäure als Oel, welches in Aether aufgenommen, in dieser Lösung mit Alkalilauge geschüttelt, mit Wasserdampf destillirt und aus Weingeist und Petroleumäther umkrystallisirt wurde. Die gewonnenen diamantglänzenden Blättchen schmolzen bei 165°, verflüchtigten sich aber schon bei 100° theilweise. Derselbe Körper entsteht auch beim Erhitzen von p-Kresol mit Chlorzink allein, sowie von p-Kresol mit p-Toluidin und Chlorzink, in letzterem Falle anscheinend neben Di-p-tolylamin. Beim anhaltenden Erhitzen von Anilin und Phenol mit überschüssigem Chlorcalcium auf 300° bildet sich Diphenylamin in geringer Menge. Bedeutend mehr entsteht davon bei Ersatz des Calciumsalzes durch Dreifach-Chlorantimon und Herabsetzung der Temperatur auf 260°. Geringe Mengen der Base lassen sich schon durch Erhitzen von Anilin allein mit Chlorantimon auf 230°, größere bei 290 bis 300° erzielen.

J. H. Stebbins, jun. (1) studirte die Einwirkung von *Diazo-β-naphtalinchlorid* auf *Phenole*. — Um *Phenolazo-β-naphtalin*, $C_{10}H_7-N=N-C_6H_4OH$, zu bereiten, löst man in der Wärme 10,2 g β-Naphtylamin in 12,7 g Salzsäure vom spec. Gewicht

(1) Chem. Centr. 1884, 684 (Ausz.).

1,20 und 500 ccm Wasser, setzt nach dem Erkalten 5 g salpetrigs. Natrium und 50 ccm Wasser hinzu und mischt diese Diazo-β-naphtalinchloridlösung nach einstündigem Stehen mit einer Lösung von 6,7 g Phenol und 5,7 g Natriumhydrat in 200 ccm Wasser. Den sich ergebenden ziegelrothen Niederschlag reinigt man durch Lösen in Natronlauge, Fällen mit Essigsäure und Umkrystallisiren aus Benzol. Die erhaltenen hellgelben, in kaltem Wasser wenig löslichen Krystalle schmelzen bei 100°. Bei Wasserbadtemperatur löst sich der Körper in 3 Thln. rauchender Schwefelsäure unter Entstehen einer *Trisulfosäure*, deren im Wasser lösliches *Calciumsalz*, $C_{16}H_9(SO_3)_3(OH)N_2Ca . 3^1/_2 H_2O$, mikroskopische Nadeln vorstellt. — *o-Kresolazo-β-naphtalin*, $C_{10}H_7-N=N-C_7H_6(OH)$, entsteht, wenn man die 6,7 g Phenol durch 7,7 g o-Kresol ersetzt und sonst wie oben verfährt. Der in Toluol, Aether, Petroleumäther, Alkohol und Eisessig lösliche Körper liefs sich nicht krystallisirt erhalten. Rauchende Schwefelsäure zersetzt ihn bei Wasserbadtemperatur total. — *Resorcinazo-β-naphtalin*, $C_{10}H_7-N=N-C_6H_3(OH)_2$, wurde in analoger Weise hergestellt. Der sich ausscheidende rothbraune Körper löste sich in Natronlauge nur theilweise. Das Filtrat ergab mit Salzsäure einen hellbraunen Niederschlag des *sauren Natriumsalzes* des genannten Körpers. Rauchende Schwefelsäure erzeugt daraus in der Hitze eine *Sulfosäure*. Obige in Natronlauge unlösliche Substanz krystallisirt aus Alkohol in flachen, rothbraunen Prismen vom Schmelzpunkt 143 bis 144°. Sie ist keine Diazoverbindung.

Zu der schon im vorigen Jahresberichte berücksichtigten Abhandlung von R. Benedikt und M. v. Schmidt (1) über *Halogenderivate* von *Phenolen* ist zu bemerken, dafs dieselbe auch in einem anderen, früher nicht citirten Journale (2) zu finden ist.

G. Daccomo (3) studirte das *Trichlorphenol* eingehend, dessen Schmelzpunkt Er in Uebereinstimmung mit Faust (4)

(1) JB. f. 1883, 896. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 89, 306. — (3) Rev. chim. med. farm. 2, 170. — (4) JB. f. 1867, 613.

zu 67° fand. In Bestätigung der Angaben von Engelhardt und Latschinoff (1) liefert dasselbe bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid ($1^1/_2$ Thln.) *β-Tetrachlorbenzol*, wonach ihm die Constitution $C_6H_2(OH)_{[1]}Cl_{3[2,4,6]}$ zukommt. Erhitzt man molekulare Mengen Propionitril und Trichlorphenol, so resultirt *Propionyltrichlorphenol*, $C_6H_2Cl_3O(COC_2H_5)$, vom Siedepunkt 262,5 bis 264,5°. *Butyryltrichlorphenol*, $C_6H_2Cl_3O(CO C_3H_7)$, entsteht in analoger Weise und bildet gleichfalls eine schwere, stark lichtbrechende, bei 272 bis 275° (uncorr.) siedende Flüssigkeit. *Valeryltrichlorphenol*, $C_6H_2Cl_3O(COC_4H_9)$, gleicht den beiden vorigen Körpern, es siedet bei 281 bis 284° (uncorrigirt). *Benzoyltrichlorphenol*, $C_6H_2Cl_3O(COC_6H_5)$, erscheint aus Alkohol in kleinen farblosen Krystallen vom Schmelzpunkt 73°. Der Körper entsteht beim Erhitzen des Trichlorphenols mit Benzoylchlorid oder -amid. Ein *Phtalyltrichlorphenol*, dessen Constitutionsformel noch festzustellen bleibt, entsteht beim Erhitzen des Trichlorphenols mit Phtalylchlorid. Es ist sehr schwer in Alkohol, schwer in Aether, sehr leicht in Benzol und Chloroform löslich und schmilzt bei 193 bis 194°.

F. Fittica's (2) bereits im vorigen Jahresberichte besprochene Abhandlung über das *vierte Monobromphenol* ist in extenso in ein anderes Journal (3) übergegangen.

J. Fr. Walker (4) stellte *Aether* des *Mononitrosophenols* dar. Zur Darstellung des als Ausgangsmaterial dienenden *Nitrosophenolnatriums* wurde in eine möglichst concentrirte Lösung von Natriumäthylat (1 Mol.) in Alkohol Phenol (1 Mol.) und darauf Amylnitrit (1 Mol.) eingetragen und das Gemisch sofort über Schwefelsäure gestellt. Das erstarrte Product wird abgesaugt, mit Aether gewaschen und abgepreſst. Zur Gewinnung der Aether des Nitrosophenols überschichtet man das Natriumsalz mit trockenem Aether, setzt das betreffende Chlorid hinzu, schüttelt gut, destillirt nach $^1/_2$ Stunde den Aether ab, behandelt den Rückstand mit Wasser und krystallisirt den Ni-

(1) Austausch von HO gegen Cl; JB. f. 1870, 541. — (2) JB. f. 1883, 898. ff. — (3) N. Y. Acad. Ann. **3**, 67. — (4) Ber. 1884, 399.

derschlag, nach dem Waschen mit Natriumcarbonatlösung und Wasser, aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform oder aus Chloroform um. Das mit Hülfe von Benzoylchlorid erhaltene *Benzoylnitrosophenol*, $C_6H_4(NO)O(C_6H_5CO)$, bildet gelbliche, unter Zersetzung zwischen 168 und 175° schmelzende Nadeln, die sehr leicht von Chloroform und heifsem Alkohol, schwerer von Aether, nicht von Wasser und Alkalien aufgenommen werden. Der Körper wird durch kochende Aetzlaugen rasch zersetzt und giebt mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure die gleiche Reaction wie Nitrosophenol. *Chlorkohlensäure-Aethyläther* erzeugt unter obigen Bedingungen *Aethylkohlensäure-Nitrosophenol*, $C_6H_4(NO)O(CO_2C_2H_5)$, das in heifsem Alkohol und Chloroform sehr leicht, schwerer in Aether löslich ist und goldgelbe, bei 109° schmelzende Nadeln vorstellt. *Chlorkohlensäure-Methyläther* liefert das *Methylkohlensäure-Nitrosophenol*, welches in gelben, in Aether schwer löslichen Prismen vom Schmelzpunkt 137° krystallisirt. *Acetylchlorid* erzeugt eine wenig beständige, noch nicht näher untersuchte Verbindung. — Auch einige *Aether* des *Mononitrosoresorcins* stellte Walker dar. Das erforderliche *Mononitrosoresorcinnatrium* (1) bereitet man zweckmäfsig durch Eingiefsen von Amylnitrit (1 Mol.) in eine concentrirte alkoholische Lösung von Natriumäthylat (1 Mol.) und Resorcin (1 Mol.). In wenigen Augenblicken erstarrt das Ganze; es wird mit Aether gewaschen und direct verwendet.

H. Goldschmidt (2) hat weitere (3) *Chinone* der Einwirkung von *Hydroxylamin* unterworfen. — *Benzochinon* wird durch Hydroxylamin in alkalischer Lösung nur zu Hydrochinon reducirt, während beide Körper in neutraler wässeriger Lösung heftig auf einander reagiren, so dafs starke Verdünnung geboten erscheint. Als in einer von Challand ausgearbeiteten Weise 1 Thl. Chinon in 300 Thln. Wasser gelöst, dazu die wässerige Lösung von 1 Thl. salzs. Hydroxylamin gegossen und bis zum Verschwinden des Chinongeruchs (etwa 12 Stunden) stehen

(1) JB. f. 1883, 916. — (2) Ber. 1884, 213. — (3) JB. f. 1883, 980.

gelassen wurde, entstand *p-Nitrosophenol (Benzochinonoxim)* (1). Beim Erhitzen mit salzs. Hydroxylamin verkohlt dieses. — *β-Naphtochinon* ergiebt bei halbstündigem Kochen in alkoholischer Lösung mit salzs. Hydroxylamin *β-Nitroso-α-naphtol* (gelbes Nitrosonaphtol von Fuchs) (2), welchem nach dieser Bildungsweise auch der Name eines *β-Naphtochinonoxims*, $C_{10}H_6 \equiv [=O, =N(OH)]$, zukäme. Bei dreistündigem Erhitzen einer alkoholischen Lösung des Körpers mit salzs. Hydroxylamin und etwas Salzsäure auf 130° im geschlossenen Rohre entstand ein in Alkalien unlöslicher Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_6N_2O$, der aus heifsem Wasser in feinen, blafsgelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 78° krystallisirt. Goldschmidt legt ihm die Constitutionsformel $C_{10}H_6 \equiv [=N-O-N=]$ bei.

Nach Demselben (3) sind *β-Nitroso-α-naphtol* (4) und *α-Nitroso-β-naphtol* als Oxyimidoverbindungen *(Chinonoxime)* aufzufassen. — *α-Nitroso-β-naphtol*, aus seinem, nach der von Walker (5) für die Darstellung des Nitrosophenolnatriums angegebener Methode aus β-Naphtol dargestellten, grünen *Natriumsalze* durch Säuren abgeschieden, ergab (2 g) bei mehrstündigem Erhitzen mit 20 ccm Weingeist, einigen Tropfen Salzsäure und 2 g salzs. Hydroxylamin auf 150° das auf gleiche Weise aus β-Nitroso-α-naphtol erhaltene Anhydrid $C_{10}H_6N_2O$ vom Schmelzpunkt 78°. Dieses krystallisirt nach Treadwell in monosymmetrischen Nadeln. Da überdies die beiden Nitrosonaphtole beim Kochen mit starker Salzsäure, wie die meisten Isonitrosokörper, Hydroxylamin abspalten, so sind ihre seither angenommenen Namen und Constitutionsformeln zu verlassen und die Körper als β-Naphtochinonoxime aufzufassen, und zwar das β-Nitroso-α-naphtol als *β-Naphtochinon-β-oxim (β-Isonitroso-α-naphton)* (6), $C_6H_4=[-CH=CH-C(=NOH)-C(=O)-]$, das α-Nitroso-β-naphtol als *β-Naphtochinon-α-oxim (α-Isonitroso-β-naphton)*, $C_6H_4=[-CH=CH-C(=O)-C(=NOH)-]$. — Derselbe und

(1) JB. f. 1874, 731. — (2) JB. f. 1875, 446. — (3) Ber. 1884, 801. — (4) Dieser JB. S. 967. — (5) Dieser JB. S. 966. — (6) „naphton" ist der Complex $C_{10}H_6O$.

H. Schmidt (1) fanden, dafs auch *Thymochinon*, *Toluchinon* und *α-Naphtochinon* bei der Behandlung mit *salzs. Hydroxylamin* in die *Nitrosophenole* (Chinonoxime) übergehen. Bei der Aufstellung der Formeln für die letzteren legen Dieselben die Kekulé'sche (2) Chinonformel $C_6$[=O, -H, -H, =O, -H, -H] zu Grunde. — *Thymochinon*, welches durch Behandlung von Thymol mit Natriumäthylat und Amylnitrit, Reduction des entstandenen Nitrosothymols mit Zinn und Salzsäure, Ausfällen des Zinns durch Zink und Oxydation des salzs. Amidothymols mit Chromsäuregemisch in fast theoretischer Ausbeute gewonnen wurde, wird durch freies Hydroxylamin zu *Thymohydrochinon* (3) reducirt, durch das Chlorhydrat aber in Nitrosothymol übergeführt. Um letzteres darzustellen, löst man Thymochinon in 20 bis 30 Thln. Weingeist, setzt die berechnete Menge salzs. Hydroxylamin und einige Tropfen Salzsäure hinzu, erwärmt zwei Stunden auf dem Wasserbade, verjagt einen Theil des Alkohols, fällt mit Wasser und krystallisirt aus verdünntem Alkohol um. Das gewonnene *Nitrosothymol* (4) bildet kleine, bei 160° schmelzende Nädelchen. Das *Silbersalz*, $C_{10}H_{12}AgNO_2$, ist ein brauner Niederschlag. Es gelang nicht, das Nitrosothymol in einen Diisonitrosokörper oder in den Methyläther zu verwandeln. — Um *Toluchinon* zu bereiten, führten Dieselben o-Kresol durch Amylnitrit in das Nitroso-o-kresol von Nölting und Kohn (5) über, reducirten letzteres zu Amidokresol und oxydirten dies zum Chinon, welches durch Aether extrahirt wurde. Löst man dasselbe in 200 Thln. Wasser, setzt eine Lösung von salzs. Hydroxylamin hinzu, läfst 24 Stunden stehen, erschöpft mit Aether und versetzt den mit Thierkohle behandelten Auszug nach dem Einengen mit Ligroin, so ergiebt sich *Nitroso-o-kresol* (5) in Nädelchen. — *α-Naphtochinon* liefert beim Kochen mit 20 Thln. Weingeist, salzs. Hydroxylamin und etwas Salzsäure *α-Nitroso-α-naphtol*, $C_6H_4$=[-CO-CH=CH-C(=NOH)-], welches, durch Wasser gefällt und aus verdünntem Alkohol

(1) Ber. 1884, 2060. — (2) Dieser JB. : aromatische Säuren (Trichlorphenomalsäure). — (3) JB. f. 1871, 588 *(Hydrothymochinon)*. — (4) JB. f. 1875, 434. — (5) Dieser JB. : weiter unten.

umkrystallisirt, bei 190° (1), ohne vorher zu schmelzen, sich zersetzt. Der Körper erwiefs sich identisch mit dem aus α-Naphtol durch salpetrige Säure gebildeten Producte, dessen Schmelzpunkt seither unrichtig zu 175° (2) angenommen wurde. Ein Diisonitrosokörper und ein Methyläther des Nitrosoderivates liefsen sich nicht gewinnen. — Dieselben (3) erkannten die von Goldschmidt (siehe oben) aus β-Nitroso-α-naphtol und aus α-Nitroso-β-naphtol erhaltene Verbindung $C_{10}H_6N_2O$ als das *Anhydrid*, $C_6H_4$=[-CH=CH-C=N-O-N=C-], eines *Diisonitroso-naphtalindihydrürs*, $C_6H_4$=[-CH=CH-C(=NOH)-C(=NOH)-]. Diisonitrosonaphtalindihydrür läfst sich durch mehrtägiges Erwärmen von α-Nitroso-β-naphtol (siehe oben) mit wenig Methylalkohol, 1½ Thln. salzs. Hydroxylamin und etwas Salzsäure, Eingiefsen in Wasser, Lösen in sehr verdünnter Natronlauge (wobei sich etwas Anhydrid abscheidet) und Fällen mit verdünnter Schwefelsäure gewinnen. In Benzol gelöst und mit Ligroin gefällt, schmolz es bei 149°, nachdem schon bei 140° Bräunung eintrat. Der Körper löst sich in Alkalien mit rothgelber Farbe. Das rothe *Natriumsalz* wird durch Versetzen der Aetherlösung mit Natriumalkoholat dargestellt. Auch ein orangerothes *Silbersalz* läfst sich erhalten. Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper unverändert mit tief rother Farbe. Beim Erwärmen dieser Lösung oder beim Erhitzen der Substanz mit Acetylchlorid entsteht das Anhydrid, welches aber am leichtesten durch Erwärmen des Dihydrürs mit Alkalilaugen erhalten wird. Dasselbe Dihydrür entsteht bei ganz gleichem Operiren aus β-Nitroso-α-naphtol. Diefs liefert einen abermaligen Beweis dafür, dafs die (o-)Nitrosonaphtole als Naphtochinonoxime zu betrachten sind. — In wässeriger alkalischer Lösung mit salzs. Hydroxylamin behandelt, ergiebt das *α-Nitroso-β-naphtol* vorwiegend das Anhydrid $C_{10}H_6N_2O$, das *β-Nitroso-α-naphtol* dagegen nur Spuren dieses Körpers und eine dunkelgefärbte Flüs-

(1) Vgl. Ilinski, diesen JB. : weiter unten. — (2) JB. f. 1875, 446 (weifses Nitrosonaphtol von Fuchs). — (3) Ber. 1884, 2066.

sigkeit, aus der sich nichts isoliren liefs (anscheinend enthielt sie etwas Amidonaphtol). α-Nitroso-β-naphtol entsteht bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf β-Naphtochinon (siehe oben) nicht.

G. Kumpf (1) machte Mittheilungen über *Nitrophenylbenzyl-* und *Nitrophenyl-p-nitrobenzyläther.* Die Aether der *Mononitrophenole* wurden aus den Kaliumsalzen der letzteren und Benzyl- resp. p-Nitrobenzylchlorid durch mehrstündiges Erhitzen mit Alkohol im Wasserbade, späteres Verjagen des Alkohols und Umkrystallisiren des mit Wasser gewaschenen Rückstandes aus Alkohol oder Eisessig gewonnen. Die Aether der *Dinitrophenole* und der *Pikrinsäure* gewann Derselbe durch Zusammenreiben der Silbersalze dieser Nitrophenole mit Benzyl- resp. p-Nitrobenzyljodid, im letzteren Falle unter Erwärmen auf dem Wasserbade, und Ausziehen des mit warmem Wasser gewaschenen Productes mit Eisessig oder Benzol. — *p-Mononitrophenylbenzyläther,* $C_6H_4(NO_2)_{[4]}OC_7H_{7[1]}$, den alkoholisches Kali nicht verseift, erscheint aus Alkohol in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 106°. Beim Nitriren des Körpers mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,5 in der Kälte entstehen p-Mono- und α-Dinitrophenyl-p-nitrobenzyläther. *o-Mononitrophenylbenzyläther,* $C_6H_4(NO_2)_{[2]}OC_7H_{7[1]}$, den alkoholisches Kali in ein braunes Harz verwandelt, stellt eine durchscheinende spröde Krystallmasse vom Schmelzpunkt 29° vor. Beim Nitriren giebt er mehrere Aether u. a. den α-Dinitrophenyl-p-nitrobenzyläther (S. 972). *α-Dinitrophenylbenzyläther,* $C_6H_3(NO_2)_{2[2,4]}OC_7H_{7[1]}$, krystallisirt aus Eisessig in Blättchen vom Schmelzpunkt 149°. Bei der Nitrirung entsteht α-Dinitrophenyl-p-nitrobenzyläther. Alkoholische Kalilauge verseift den Aether beim Kochen, während ihn alkoholisches Ammoniak schon in der Kälte in Benzylalkohol und α-Dinitranilin (Schmelzpunkt 182°) überführt. *β-Dinitrophenylbenzyläther,* $C_6H_3(NO_2)_{2[2..6]}OC_7H_{7[1]}$, erscheint aus Eisessig in farblosen, bei 76° schmelzenden Prismen. Beim Nitriren ergiebt derselbe β-Dinitrophenyl-p-nitrobenzyläther (S. 972).

(1) Ber. 1884, 1075.

Alkoholisches Kali verseift ihn, alkoholisches Ammoniak führt ihn in β-Dinitranilin und Benzylalkohol über. *Pikrinsäure-Benzyläther*, $C_6H_2(NO_2)_3OC_7H_7$, erscheint aus Benzol in gelblichen, bei 149° schmelzenden, zu Büscheln vereinigten Prismen. Er wird durch alkoholisches Kali verseift, durch alkoholisches Ammoniak schon in der Kälte leicht in Trinitroanilin und Benzylalkohol gespalten. Kochender Eisessig spaltet ihn in Pikrinsäure und Benzylacetat. — *Phenyl-p-nitrobenzyläther*, $C_6H_5OCH_{2[1]}C_6H_4(NO_2)_{[4]}$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 91° schmelzenden Blättchen. Er ergiebt beim Amidiren leicht zersetzliche Producte und geht beim Nitriren glatt in α-Dinitrophenyl-p-nitrobenzyläther über. *p-Mononitrophenyl-p-nitrobenzyläther*, $(NO_2)_{[4]}C_6H_4O_{[1]}-CH_{2[1]}C_6H_4(NO_2)_{[4]}$, erscheint aus Eisessig in farblosen, bei 183° schmelzenden Nadeln und liefert beim Nitriren α-Dinitrophenyl-p-nitrobenzyläther. *o-Mononitrophenyl-p-nitrobenzyläther*, $(NO_2)_{[2]}C_6H_4O_{[1}-{}_{]}CH_{2[1]}C_6H_4(NO_2)_{[4]}$, bildet kleine farblose, bei 129° schmelzende Nadeln. Beim Nitriren liefert er nur den α- nicht auch den β-Dinitrophenyl-p-nitrobenzyläther. *α-Dinitrophenyl-p-nitrobenzyläther*, $(NO_2)_{2[2\ u.\ 4]}C_6H_3O_{[1]}-CH_{2[1]}C_6H_4(NO_2)_{[4]}$, wurde mit dem von Fikentscher (1) durch Nitriren des Phenylbenzyläthers mit Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht erhaltenen identisch befunden, bis auf den Schmelzpunkt, welchen Kumpf zu 201° bestimmte. *β-Dinitrophenyl-p-nitrobenzyläther*, $(NO_2)_{2[2\ u.\ 6]}C_6H_3O_{[1]}CH_{2[1]}C_6H_4(NO_2)_{[4]}$, wird aus Benzol in langen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 137° erhalten. Alkoholisches Ammoniak zerlegt ihn in β-Dinitranilin und p-Nitrobenzylalkohol. *Pikrinsäure-p-nitrobenzyläther*, $(NO_2)_3C_6H_2O_{[1]}CH_{2[1]}C_6H_4(NO_2)_{[4]}$, krystallisirt aus verdünnten Benzollösungen in Rhomben, aus concentrirten in langen, sehr dünnen Nadeln vom Schmelzpunkt 108°. Alkoholisches Ammoniak spaltet ihn in der Kälte leicht in Trinitroanilin und p-Nitrobenzylalkohol. Gegen Eisessig ist der Körper beständiger als der Benzyläther. — Die erwähnten p-Nitrobenzyläther werden durch kochende alkoholische Kalilauge zersetzt, wobei wahrscheinlich

(1) Trinitrobenzylphenyläther, JB. f. 1881, 522.

Azokörper entstehen. Die Mononitrophenylbenzyl- und -p-nitrobenzyläther greift alkoholisches Ammoniak bei 160° nicht an, in höherer Temperatur erfolgt Verharzung. Die beschriebenen Verbindungen werden im Allgemeinen mit zunehmender Substitution schwerer in Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig löslich. Die einfach nitrirten Aether sind ziemlich leicht in Benzol und Eisessig, etwas schwerer in Alkohol und Aether löslich. Von alkoholischer Kalilauge werden die einfach substituirten Derivate des Benzyl- und p-Nitrobenzyläthers nicht verseift, wohl aber die mehrfach substituirten.

Obige Untersuchungen von G. Kumpf sowie die schon S. 585 f. in diesem JB. erwähnten über *Mononitrobenzylchloride* und *-jodide* sind ausführlich unter dem Titel : nitrirte *Phenylbenzyläther* und nitrirte *Benzylchloride* an einem anderen Orte (1) erschienen.

C. Willgerodt und E. Hüetlin (2) stellten durch Reaction molekularer Mengen *α-Dinitroochlorbenzol* und *Pikrylchlorid* auf *o-* und *p-Nitrophenol*kalium in alkoholischer Lösung, bei ersterem Chloride unter 5- bis 6 stündigem Erhitzen auf 150 bis 160° in geschlossenen Röhren, beim Pikrylchlorid unter Kochen am Rückflußkühler, die *o-* und *p-Mononitrophenyläther* des *α-Dinitrophenols* und der *Pikrinsäure* dar. Ist dabei überschüssiges Alkali zugegen, so entstehen auch noch *α-Dinitrophenyläthyläther* (Schmelzpunkt 86°) und *Pikrinsäure-Aethyläther* (Schmelzpunkt 83°), welche in Folge ihrer größeren Löslichkeit in den alkoholischen Mutterlaugen verbleiben. Die Mononitrophenyläther der Pikrinsäure werden von Kalilauge beim Kochen rasch verseift, diejenigen des α-Dinitrophenols schwerer. — Der *α-Dinitrophenyl-p-mononitrophenyläther*, $C_6H_3(NO_2)_{2[2,4]}O_{[1]}C_6H_4(NO_2)_{[4]}$, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in wasserhellen dünnen Täfelchen vom Schmelzpunkt 114°, welche Chloroform, Benzol, Eisessig und Aceton schon in der Kälte lösen. Aether nimmt den Körper schwer, Petroleumäther nicht auf. Der *α-Dinitrophenyl-o-mononitrophenyläther*, $C_6H_3(NO_2)_{2[2,4]}O_{[1]}C_6H_4$

(1) Ann. Chem. 224, 96 bis 137. — (2) Ber. 1884, 1764.

$(NO_2)_{[3]}$, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, bei 119° schmelzenden Nädelchen. Er zeigt fast die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie die p-Verbindung. Der *Pikrinsäure-p-mononitrophenyläther*, $C_6H_2(NO_2)_{3[2,4,6]}O_{[1]}C_6H_4(NO_2)_{[4]}$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 153° schmelzenden Blättchen, die am Lichte röthlich werden. Chloroform, Benzol, Eisessig und Aceton lösen den Körper leicht, Aether und Ligroin schwieriger. Der *Pikrinsäure-o-mononitrophenyläther*, $C_6H_2(NO_2)_{3[2,4,6]}O_{[1]}C_6H_4(NO_2)_{[2]}$, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, fast farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 172 bis 173°, deren Löslichkeitsverhältnisse die gleichen wie bei dem vorigen Aether sind.

C. Willgerodt (1) hat Seine (2) Untersuchungen über *α-Dinitrophenylmercaptan*, welches Er jetzt *α-Dinitrothiophenol* nennt, vervollständigt und rectificirt. Man stellt den Körper zweckmäfsig aus *α-Monochlordinitrobenzol (α-Dinitrochlorbenzol)* (3) mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat derart dar, dafs man 10 g Kalihydrat in wenig Wasser löst, mit Alkohol bis 100 ccm auffüllt, mit Schwefelwasserstoff übersättigt und 20 ccm der so erhaltenen Lösung mit 8 g α-Dinitrochlorbenzol versetzt. Die dunkel gewordene Mischung wird nach dem Versetzen mit viel Wasser hingestellt, sodann von allmählich sich ausscheidendem Schwefel abfiltrirt und nunmehr aus dem Filtrat das Dinitrothiophenol mittelst Salzsäure gefällt. Die Reaction vollzieht sich nach dem Schema: $C_6H_3(NO_2)_2Cl + 2KSH = C_6H_3(NO_2)_2SK + H_2S + KCl$ resp. $C_6H_3(NO_2)_2Cl + KSK = C_6H_3(NO_2)_2SK + KCl$. Statt des Kaliumsulfhydrats läfst sich auch eine entsprechende Menge von alkoholischem Schwefelammon verwenden. α-Dinitrothiophenol schmilzt nicht, wie früher (2) angegeben, bei 280°, sondern bei 131°; erhitzt man es längere Zeit hindurch auf 140° oder höher, so verwandelt es sich in das unten beschriebene *α-Dinitrophenyldisulfid*; es explodirt zwischen 255 und 280°, manchmal auch bei niederer Temperatur; in den gebräuchlichen Mitteln, Wasser, Alkohol u. s. w., ist es leicht

(1) Freiburger naturf. Ges. Ber. 8, 285. — (2) JB. f. 1876, 692; f. 1877, 450. — (3) JB. f. 1868, 345; f. 1870, 541; f. 1878, 431.

löslich. Durch Permanganat läfst sich der Körper oxydiren resp. auf die Weise titriren, dafs man ihn zunächst in einer Lauge auflöst, die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und danach ersteres hinzufügt. — Die schon von Beilstein und Kurbatow (1) unter dem Namen *Tetranitrophenylsulfid* beschriebene Substanz, welche Er (2) zweckmäfsiger *α-Dinitrophenylsulfid* $[C_6H_3(NO_2)_2]_2S$ nennt, liefs sich nicht durch Erhitzen des obigen Thiophenols bereiten. Man erhält es leicht analog der Bereitung des Letzteren mittelst alkoholischem Schwefelkalium. — Wird in der Siedehitze α-Monochlordinitrobenzol (3,6 g) in alkoholischer Lösung mit Kaliumsulfhydratlösung (aus 1 g Kalihydrat) versetzt, so fällt *α-Dinitrophenyldisulfid* $[C_6H_3(NO_2)_2]_2S_2$ aus, eine Substanz, welche abgesehen von der oben bezeichneten Bildungsweise auch durch Oxydation von α-Dinitrothiophenol mit Luft oder Oxydationsmitteln, sowie Chlor- und Bromwasser resp. Jodtinctur entsteht. Dieses Disulfid zeigt ein gelbes, in den gebräuchlichen Mitteln schwer resp. nicht lösliches Pulver, das gegen 280° explodirt. In Anilin löst es sich leicht und unverändert. — Trägt man in eine warme alkoholische Lösung von *Pikrylchlorid* eine berechnete Menge *α-Dinitrothiophenol* ein, so scheidet sich *α-Dinitrophenylpikrylsulfid* $C_6H_3(NO_2)_2$–S–$C_6H_2(NO_2)_3$ aus, das durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt werden kann. Einfacher noch verfährt man derart, dafs man 10 ccm einer alkoholisch-wässerigen Lösung von Kaliumsulfid, die 1 g des letzteren enthält, bei gewöhnlicher Temperatur zunächst mit 1,8 g Dinitrochlorbenzol und sodann 2,2 g Pikrylchlorid versetzt; wonach der neue Körper sogleich in Gestalt eines hellgelben Pulvers ausfällt. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig gewinnt man ihn in dicken gelben, bei 217° schmelzenden Krystallen. Auch aus Benzol oder Aceton läfst er sich reinigen.

Derselbe (3) berichtete über *Thiopikrinsäure* und ihre *Salze* sowie über *Pikrylsulfid*. Die Thiopikrinsäure, $C_6H_2$

(1) JB. f. 1877, 425 f. — (2) Siehe auch Willgerodt, JB. f. 1879, 516. — (3) Freiburger naturf. Ges. Ber. 8, 302; Ber. (Ausz.) 1884, 353.

$(SH)_{[1]}(NO_2)_{3[2, 4, 6]}$, stellt sehr kleine, schwach gelbe Nadeln vor, welche bei 114° schmelzen, bei 115° heftig explodiren, bitter schmecken und sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether, Aceton, Benzol und Chloroform, fast nicht in Ligroin und Schwefelkohlenstoff lösen. Das *Kaliumsalz* erscheint in rothbraunen Nadeln, wenn man eine heifse alkoholische Pikrylchloridlösung unter Kühlung nach und nach in alkoholisches Kaliumsulfid eingiefst und das Gemisch stehen läfst. Bei 140° sowie durch Schlag explodirt das Salz. Es löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, schwerer in wässerigem (?) Aether. Das *Ammonium-* und das *Natriumsalz* lösen sich mit gelber bis orange Farbe. Das *Silbersalz* ist grünlichgelb, das *Kupfersalz* dunkelrothbraun, das *Bleisalz* gelb. *Pikrylsulfid*, $[C_6H_2(NO_2)_3]_2S$, entsteht beim Versetzen von 10 ccm einer (1 g $K_2S$ enthaltenden) alkoholischen Kaliumsulfidlösung mit 4,4 g alkoholischer Pikrylchloridlösung. Die durch Auskochen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus Eisessig in goldgelben Blättchen oder weifslichgelben Prismen zu erhaltende Verbindung schmilzt bei 226°. Sie löst sich leicht in Aceton, sehr schwer in Alkohol, Aether, Chloroform, noch schwerer in Ligroin und Schwefelkohlenstoff.

J. Berlinerblau (1) studirte die Einwirkung von *Chlorcyangas* auf *o-* und *p-Amidophenetol* in ätherischer Lösung. Die von ausgeschiedenem salzs. Salz der Basen abfiltrirten Lösungen ergaben bei Verdunsten des Lösungsmittels krystallisirende Rückstände, welche mit etwas Salzsäure erwärmt, sodann aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Die so aus o-Amidophenetol erhaltene Verbindung — *o-Aethoxyphenylcyanamid (o-Phenetolcyanamid)*, $C_6H_4(OC_2H_5)NHCN$ — schmilzt bei 94°, löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, in heifsen Alkalilaugen und in Salzsäure. Beim Neutralisiren letzterer Lösungen fällt es unverändert wieder aus. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 120°, bis kein Chloräthyl mehr auftrat, ergab der Körper, aufser diesem, Chlorammonium, salzs. Amidophenol, gemäfs der Gleichung : $C_6H_4(OC_2H_5)NHCN + 3 HCl + 2 H_2O$

(1) J. pr. Chem. [2] 36, 97.

$= C_6H_4(OH)NH_2 . HCl + NH_4Cl + C_2H_5Cl + CO_2$ und harzige Producte. Mit einer ätherischen Lösung von o-Aethoxyphenylcyanamid erzeugte Salzsäuregas einen dicken Syrup, der nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Wasser regenerirt wieder die ursprüngliche Verbindung. Mit sehr concentrirter Platinchloridlösung ergiebt der Syrup eine orangegelbe zähe Masse, die nach dem Digeriren mit Aetheralkohol ein krystallinisches Pulver vorstellte. Eine fernere Reinigung des Körpers schlug fehl. — *p-Aethoxyphenylcyanamid (p-Phenetolcyanamid)*, $C_6H_4(OC_2H_5)NHCN$, schmilzt bei 78°, löst sich sehr leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser. Bei der Darstellung desselben ergab sich einmal der bei 160° schmelzende und in weifsen glänzenden Blättchen krystallisirende *p-Aethoxyphenylharnstoff*, $C_6H_4(OC_2H_5)NHCONH_2$, welchen Derselbe auch durch Mischen der wässerigen Lösungen von salzs. Amidophenetol und ammoniakfreiem cyans. Kalium (1 Thl.) in der Kälte in theoretischer Ausbeute erhielt. Der Harnstoff löst sich fast nicht in kaltem Wasser, schwer in heifsem; er wird leichter aufgenommen von Alkohol, Aether und heifser starker Salzsäure. Durch Wasserentziehung mittelst Phosphorsäureanhydrid konnte er nicht in das Cyanamid verwandelt werden. Leitet man salpetrige Säure kurze Zeit in eine alkoholische Lösung des Harnstoffs, so fällt Wasser einen hellgelben amorphen Körper, der sich sehr rasch zersetzt, unter Hinterlassung einer widrig riechenden harzigen Substanz. Bei längerer Einwirkung der salpetrigen Säure fällt eine ziegelrothe, in heifsem Alkohol leicht, in kaltem schwer lösliche *Nitroverbindung* $C_9H_{11}N_2O_2(NO_2)$ aus. — Die beschriebenen Cyanamide ergeben sich auch durch Entschwefelung der betreffenden Thioharnstoffe mit verdünnter Natronlauge und Bleioxydhydrat in der Wärme. *o-Aethoxyphenylthioharnstoff*, $C_6H_4(OC_2H_5)NHCSNH_2$, wurde aus salzs. o-Amidophenetol (1 Mol.) und Rhodanammonium (1 Mol.) durch 2- bis 3 maliges Verdampfen der gemischten wässerigen Lösungen zur Trockne, Behandlung des Reactionsproductes mit warmem Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol in schönen, bei 110° schmelzenden, ziemlich leicht in Alkohol löslichen Tafeln erhalten. Aus einer

Lösung in Alkalilaugen fällen ihn Säuren unverändert wieder aus. Auch concentrirte Salzsäure nimmt ihn auf. Die durch Erwärmen desselben mit Salzsäure resultirende filzige Masse liefert ein *Platinsalz*. Der in gleicher Weise zu erhaltende *p-Aethoxyphenylthioharnstoff*, $C_6H_4(OC_2H_5)NHCSNH_2$, ist in Wasser etwas leichter als die o-Verbindung löslich. Er löst sich gleichfalls in Alkalien. Mit starker Salzsäure und Platinchlorid ergiebt er ein *Platindoppelsalz*. — Vom o-Phenetolcyanamid wurden die folgenden *Metall*verbindungen dargestellt. *o-Phenetolcyanamidnatrium*, $C_6H_4(OC_2H_5)NNaCN$, ergiebt sich beim Eingiefsen einer alkoholischen Natriumäthylatlösung in eine gleiche des Cyanamids als weifser Niederschlag, der sich fast nicht in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser löst und bei 320° noch nicht schmilzt. Mit verdünnten Säuren regenerirt der Körper sofort das Cyanamid. Kohlensäure wirkt auf seine wässerige Lösung nicht ein. Mit Jodäthyl liefert die Natriumverbindung bei über 100° eine braune ölige Flüssigkeit, die nicht näher untersucht wurde. Eine wässerige Lösung des Natriumderivates läfst auf Zusatz von Jod-Jodkaliumlösung einen voluminösen, sich beim Abfiltriren bräunenden Niederschlag ausfallen, den die gewöhnlichen Lösungsmittel aufnehmen, aber nicht auskrystallisiren lassen. Auch heifse concentrirte Salzsäure löst ihn. Die *Silberverbindung*, $C_6H_4(OC_2H_5)NAgCN$, wird aus einer wässerigen Lösung des Natriumderivates durch Silbernitrat sofort als käsiger, bei hoher Temperatur unter Zersetzung schmelzender Niederschag gefällt, welcher sich gegen Jod und Jodäthyl wie die Natriumverbindung verhält. Derselbe bereitete ferner mit Hülfe von Kupfer-, Quecksilberoxyd- und Erdalkalisalzen weitere Metallverbindungen. Diejenige mit Kupfer ist dunkelviolett, die anderen sind meistens weifs. — Eine Natriumverbindung des *p-Phenetolcyanamids* liefs sich in obiger Weise nicht gewinnen. Die *Silberverbindung* erhält man durch Zusatz von Silbernitrat zur alkoholischen Lösung des Cyanamids. Wird sie in Wasser suspendirt und kurze Zeit mit Schwefelwasserstoff behandelt, so entsteht wieder das Cyanamid. Ebenso verhält sich o-Phenetolcyanamidsilber.

W. Böttcher (1) machte Studien über molekulare Umlagerungen von *o-Diderivaten* des *Benzols*. Als Er die bei der Reduction des *o-Mononitrophenolbenzoats*, $C_6H_4(NO_2)OCOC_6H_5$, mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung erhaltene Zinnverbindung in Alkohol löste und in der Kälte mit Schwefelwasserstoff zerlegte, erhielt Er wie Hübner und Stünckel (2) nur *Anhydrobenzamidophenol (Benzenylamidophenol)*, $C_6H_4=[-N=C(C_6H_5)-O-]$, vom Schmelzpunkt 103°, während in der Hitze, namentlich bei Verarbeitung größerer Mengen der Zinnverbindung, neben jenem *o-Benzoylamidophenol (o-Benzamidophenol)* (2), $C_6H_4(OH)NHCOC_6H_5$, vom Schmelzpunkt 167° resultirte. Bei zweitägigem Erwärmen der Anhydroverbindung mit Alkohol und Salzsäure entstand gleichfalls das o-Benzamidophenol. Daraus erklärt sich seine vorher erwähnte Bildung aus der jedenfalls zuvor auftretenden Anhydrobase. Bei der erwähnten Ueberführung des o-Nitrophenolbenzoats in Benzamidophenol findet eine Wanderung des Benzoyls vom Sauerstoff zum Stickstoff statt. — *o-Mononitrophenolacetat*, $C_6H_4(NO_2)OCOCH_3$, aus o-Nitrophenolnatrium und Acetylchlorid erhalten, schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Petroleumäther bei 40 bis 41° und siedet mit partieller Zersetzung bei 253°. Die Reduction desselben gab nicht das nach Obigem erwartete *Aethenylamidophenol*. — Bessere Erfolge wurden in der Naphtolreihe erzielt. Das aus dem Natriumsalz des *α-Nitro-β-naphtols* (3) und Benzoylchlorid sich ergebende *α-Nitro-β-naphtolbenzoat*, $C_{10}H_6(NO_2)OCOC_6H_5$, vom Schmelzpunkt 142° ergiebt bei der Reduction mit Eisessig und Zinkstaub, die erst in der Siedehitze vor sich geht, neben kleinen, farblosen, in Alkalilaugen leicht löslichen Blättchen von *Benzoyl-α-amido-β-naphtol*, $C_{10}H_6(OH)NHCOC_6H_5$ (Schmelzpunkt 245°), das in Alkalien unlösliche *Benzenyl-α-amido-β-naphtol*, $C_{10}H_6=[-O-C(C_6H_5)=N-]$, welches bei 136° schmelzende farblose Nadeln bildet. Die Gewinnung der letzteren aus α-Nitroso-β-naphtolbenzoat durch Reduction gelang

(1) Chem. Centr. 1884, 898 (Ausz.). — (2) JB. f. 1881, 532; vgl. auch Ladenburg, JB. f. 1876, 699. — (3) JB. f. 1877, 579.

nicht (1). Benzoylamidonaphtol geht bei vorsichtigem Erhitzen in die Anhydrobase über. Die Lösungen der Verbindungen der letzteren fluoresciren schön blau. Dem Körper Wasser zuzuführen gelang nicht. *α-Nitro-β-naphtolacetat*, $C_{10}H_6(OCOCH_3, NO_2)$, aus α-Nitro-β-naphtolnatrium und Acetylchlorid darstellbar, schmilzt bei 61°. Bei der Behandlung mit Zink und Eisessig liefert es das in Alkali lösliche, in Blättchen vom Schmelzpunkt 225° krystallisirende *Acetyl-α-amido-β-naphtol*, $C_{10}H_6(NHCOCH_3, OH)$, neben einem in Alkalilaugen unlöslichen Oele, dem *Aethenylamidonaphtol*, $C_{10}H_6{=}[-O-C(CH_3){=}N-]$, welches auch beim Sublimiren des Acetylamidonaphtols entsteht. Es zeigt anisartigen Geruch, erstarrt mit verdünnten Säuren zu einem Krystallbrei und ergiebt mit Aether eine blau fluorescirende Lösung. Beim Erhitzen der wässerigen Lösung des Sulfates der Anhydrobase entsteht wieder Acetyl-α-amido-β-naphtol. — *α-Nitroso-β-naphtolbenzyläther*, $C_{10}H_6(OCH_2C_6H_5, NO)$, vom Schmelzpunkt 98°, aus dem α-Nitroso-β-naphtol von Stenhouse und Groves (2) und Benzoylchlorid erhalten, ergab bei der Reduction keine Anhydrobase.

G. Spitz (3) stellte einige gemischte *Aether* des *Resorcins* dar, und zwar durch Erhitzen von *Monomethylresorcin* (4) mit dem betreffenden alkylschwefels. Kalium und Aetzkali (je 1 Mol.) auf 160 bis 170° im zugeschmolzenen Rohre, Ansäuern der wässerigen Lösung mit Schwefelsäure, Destilliren mit Wasserdampf u. s. w. Die seither erhaltenen Aether sind farblose Oele, in Wasser nicht oder sehr schwer löslich, mit Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol, Chloroform u. s. w. fast in jedem Verhältnisse mischbar. Sie sind, außer dem Methylisoamyläther, specifisch schwerer als Wasser. Alle sind unzersetzt destillirbar. — *Methyläthylresorcin*, $C_6H_4(OCH_3, OC_2H_5)$, siedet bei 216° (uncorr.) und besitzt einen an gährende Erdbeeren erinnernden Geruch. — *Methylpropylresorcin*, $C_6H_4(OCH_3, OC_3H_7)$,

(1) Vgl. Worms, JB. f. 1882, 721. — (2) JB. f. 1877, 579. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **90**, 317; Monatsh. Chem. **5**, 488. — (4) JB. f. 1877, 565.

riecht ähnlich und siedet bei 226°. — *Methylisobutylresorcin*, $C_6H_4(OCH_3, OC_4H_9)$, siedet bei 234° (uncorr.). — Das *Methylisoamylresorcin* liefs sich nicht in reinem Zustande gewinnen. Es scheint etwa bei 236 bis 237° zu sieden. Mit steigendem Kohlenstoffgehalte wächst die Löslichkeit dieser Aether in Alkohol und nimmt diejenige in Essigsäure ab.

C. Hazura und P. Julius (1) erkannten das von Ersterem (2) früher als *Dinitrodiresorcin* angesprochene, in geringer Menge auftretende Einwirkungsproduct von concentrirter Schwefelsäure auf das bei 115° schmelzende *Nitroresorcin* als *Nitroresorcinäther*, $[C_6H_3(NO_2)(OH)]_2O$. Um ihn in besserer Ausbeute (35 bis 50 Proc.) zu erhalten, wird 1 g Nitroresorcin in 2,5 ccm rauchender Schwefelsäure gelöst, sofort in Wasser gegossen und der hellziegelrothe Niederschlag aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Je nach der Dauer des Kochens resultirt dabei der Aether in wasserfreien, lichtrosarothen, nadelförmigen, oder in 1 Mol. Wasser enthaltenden, braunrothen, warzenförmigen Krystallen. Der Körper löst sich schwer in Wasser und Alkohol, nicht in Aether, leicht in Ammoniak. Er bräunt sich bei 170° und verkohlt später, ohne zu schmelzen. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn, Wasser schlägt ihn unverändert nieder. Beim Eindampfen der Lösungen in Alkalilaugen erfolgt Zersetzung. *Baryumsalze* ergeben sich durch Versetzen einer heifsen wässerigen Lösung des Aethers (1 Mol.) mit einer gleichen von 1 oder $^1/_2$ Mol. Aetzbaryt und Eindampfen zur Krystallisation. Das *neutrale*, $C_{12}H_6(NO_2)_2O_2BaO . 5^1/_2 H_2O$, und das *saure Salz*, $[C_{12}H_6(NO_2)_2(OH)O]_2BaO . H_2O$, bilden braungelbe, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Mit concentrirter Salpetersäure liefert der Aether Trinitroresorcin (Schmelzpunkt 176°). — *Resorcinäther (Diresorcinäther)*, $[C_6H_4(OH)]_2O$ (3), erhielten Dieselben durch Erhitzen von Resorcindisulfosäure (1 Mol.) mit Resorcin (2 Mol.) auf 190°. Behufs der Reindarstellung kocht man die cantharidenglänzende Masse

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 89, 673; Monatsh. Chem. 5, 188. — (2) JB. f. 1883, 1252. — (3) JB. f. 1877, 563.

mit verdünnter Natronlauge aus, neutralisirt das Filtrat mit Salzsäure und wiederholt diese Operationen einigemale. Diese Verbindung erhielten Dieselben auch statt des *Phenanthrensulfeïnresorcins* bei genauer Einhaltung der zur Darstellung des letzteren von Eug. Fischer (1) gegebenen Vorschrift mit dem einzigen Unterschiede, dafs das Product wiederholt in verdünnter Natronlauge gelöst und mit Salzsäure gefällt wurde.

Nach E. Nölting und A. Collin (2) ist der *Styphninsäure* auf Grund der nachfolgenden Thatsachen die Formel $C_6H\equiv[-OH_{[1]}, -NO_{2[2]}, -OH_{[3]}, -NO_{2[4]}, -NO_{2[6]}]$ zuzuschreiben. *Styphninsäure-Aethyläther* liefert beim Erwärmen mit kohlens. Natrium oder Aetznatron styphnins. Natrium, beim Versetzen in Alkohollösung mit alkoholischem Ammoniak eine zuerst rothe, dann gelbe Flüssigkeit, welche bei einigem Stehen *Trinitro-m-phenylendiamin*, $C_6H\equiv[=2\,NH_{2[1,\,3]}, \equiv3\,NO_{2[2,\,4,\,6]}]$, als gelbes Pulver absetzt. Die gewöhnlichen Lösungsmittel nehmen es sehr schwer auf. Das Schmelzen erfolgt erst in sehr hoher Temperatur. Beim Erwärmen während einiger Minuten mit verdünnter Natronlauge entsteht unter Entbindung von Ammoniak styphnins. Natrium. Mit Anilin erhitzt liefert die Styphninsäure ihr *Anilinsalz*, aber keine Spur Diazoamidobenzol. Aus dem Aethyläther entsteht unter gleichen Bedingungen ein krystallinischer Körper, wahrscheinlich $C_6H(NO_2)_3(NHC_6H_5)_2$, der nicht weiter untersucht wurde, und kein Diazoamidobenzol.

R. Benedikt und P. Julius (3) erhielten ein neues (4) *Resorcinblau* durch Erhitzen von Resorcin (2 Mol.) mit salpetrigs. Natrium (1 Mol.) auf 130°, Lösen in wenig Wasser, Fällen des Filtrates mit Chlornatrium und Umkrystallisiren aus wenig Wasser in undeutlichen, nach dem Trocknen an der Luft kupferroth reflectirenden Krystallen. Der Farbstoff (Natriumsalz) löst sich in Wasser mit schmutzig blauvioletter, in absolutem Alkohol schwer mit rein blauer Farbe. Aether schlägt aus letzterer Lösung blaue Flocken nieder. Säuren fällen aus

(1) JB. f. 1880, 649. — (2) Ber. 1884, 259. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **90**, 363; Monatsh. Chem. **5**, 534. — (4) JB. f. 1881, 1326 f.

der wässerigen Lösung des Natriumsalzes den freien Farbstoff in dunkelrothen Flocken aus, welche Alkohol leicht, concentrirte Schwefelsäure mit blauer Farbe löst. Die durch Zinkstaub und Alkali entfärbte wässerige Lösung wird an der Luft sehr rasch wieder blau. — Schmilzt man Resorcin mit salpeters. Harnstoff, so entsteht *Diazoresorufin*. — *Orcin* verhält sich bei vorstehenden Reactionen dem Resorcin sehr ähnlich.

M. C. Traub und C. Hock (1) erhielten durch allmähliches Erhitzen von *Resorcin* (100 Thln.) mit salpetrigs. Natrium (5 Thln.) und etwas Wasser (5 Thln.) auf 110 bis 120° unter Ammoniakentbindung eine tiefblaue Schmelze, welche mit Wasser eine ebenso gefärbte Lösung ergab. Verdünnt man nach Aufhören der Ammoniakentwicklung mit etwas Wasser, setzt Salzsäure zu, trocknet den in der Kälte abfiltrirten und mit wenig reinem Wasser gewaschenen Niederschlag, so ergeben sich glänzende, rothbraune Körner, welche nicht von Chloroform, Benzol und Benzin, leicht von Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol, Aceton, Eisessig und Phenol, schwerer von Aether und reinem Wasser aufgenommen werden. Die rothen Lösungen werden durch die geringste Spur Alkali sofort blau. Kochende concentrirte Salzsäure löst den Körper mit blaugrüner, kalte concentrirte Schwefelsäure mit blauer Farbe, in beiden Fällen unzersetzt. Heiſse Schwefelsäure (unter 200°) zersetzt den *Farbstoff* völlig. Derselbe zeigt auch spektroskopisch die gröſste Aehnlichkeit mit dem wirksamen Bestandtheile des *Lackmus*, weshalb ihm der Name *Lackmoïd* beigelegt wird. Das Verhalten der beiden Körper gegen Reductionsmittel zeigt eine groſse Uebereinstimmung. Das Lackmoïd ist ein ebenso zuverlässiger *Indicator* wie gereinigtes Lackmus.

L. Barth und J. Schreder (2) berichteten weiter (3) über die aus *Hydrochinon* in der Natronschmelze entstehenden Körper. Die in der vorigen Abhandlung erwähnten Aetherauszüge aus saurer Lösung enthalten auſser den schon früher

(1) Ber. 1884, 2615. — (2) Monatsh. Chem. 5, 589. — (3) JB. f. 1883, 923 f.

angegebenen Körpern auch noch *Dihydrochinon* und ein neues (δ-)*Hexaoxydiphenyl*. Die ersten Aetherauszüge enthielten das gesammte Hydro- und Dihydrochinon, die späteren das Oxyhydrochinon (1) und das Hexaoxydiphenyl. Letztere beiden Körper lassen sich durch Krystallisiren aus Wasser trennen, worin das Oxyhydrochinon leichter löslich ist. Dasselbe, $C_6H_6O_3$, dunkelt an der Luft nach. Es schmilzt bei 140,5° (uncorr.) und krystallisirt wasserfrei. Die Krystalle desselben sind nach A. Brezina monoklin und ist a : b : c = 0,7485 : 1 : 1,0106, $\eta$ = 91°46,2'. Es wurden die Formen (001), (110) und ($\bar{1}$11) und die Winkel (110) : (1$\bar{1}$0) = 73°58', (110) : (001) = 88°13', (001) : ($\bar{1}$11) = 60°45', ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}$10) = 31°02' und ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = 62°10' beobachtet. Mehrstündiges Erhitzen des Oxyhydrochinons mit 1 Thl. geschholzenem Natriumacetat und 5 Thln. Acetanhydrid erzeugt das *Triacetylderivat*, $C_6H_3O_3(C_2H_3O)_3$, welches aus Alkohol in weifsen, bei 96,5° schmelzenden Nadeln erscheint. Durch Verreiben des Oxyhydrochinons mit trocknem Brom, Verjagen des Ueberschusses des letzteren auf dem Wasserbade, Umkrystallisiren aus starkem Alkohol und Chloroform ergiebt sich *Tribromoxychinon*, $C_6HBr_3O_3$, in orangerothen Krystallen vom Schmelzpunkt 206 bis 207°. Concentrirte warme Schwefelsäure löst das Oxyhydrochinon mit schön dunkel kirschrother Farbe; die *Sulfosäure* liefs aber weder für sich noch in Form eines Salzes sich abscheiden, da immer leicht Zersetzung erfolgte. Bei vorsichtigem Eintröpfeln starker Salpetersäure in eine kalte verdünnte Lösung von Oxyhydrochinon in Wasser scheidet sich das *Chinhydron* des Oxyhydrochinons *(Oxychinhydron)*, $C_{12}H_{10}O_6$, in kleinen, dunkel graublauen Krystallen ab. — Das oben erwähnte *δ-Hexaoxydiphenyl*, $C_{12}H_{10}O_6$, bildet dem Naphtalin ähnelnde Blättchen. Im feuchten Zustande ist es sehr empfindlich gegen die Luft, an welcher es schnell blau, zuletzt fast schwarz wird. Es löst sich ziemlich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Eine wässerige Lösung ergiebt mit Eisenchlorid eine Färbung, dann einen schmutzig-

(1) JB. f. 1883, 923 f.

blauen Niederschlag, mit Aetzkali eine blutrothe Flüssigkeit. Gegen 290° schwärzt sich der Körper, ohne vorher zu schmelzen. Das *Acetylderivat* krystallisirt aus absolutem Alkohol in weifsen, bei 172° schmelzenden Nadeln. Das oben erwähnte Dihydrochinon, $C_{12}H_{10}O_4$, bildet farblose Blättchen, die sehr leicht von Aether und Alkohol, etwas schwerer von Wasser aufgenommen werden und bei 237° (uncorr.) schmelzen. Der Geschmack ist stark und rein süfs. Eisenchlorid erzeugt bei vorsichtigem Zusatze in wässeriger Lösung eine rothe Färbung und nach kurzer Zeit eine Fällung blau schillernder Nadeln des betreffenden *Chinhydrons (Dichinhydrons)*, $C_{24}H_{16}O_8$. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt der Körper in dunkel blaugrünvioletten Nadeln mit dunkelgrünem, metallischem Reflexe. Sie lösen sich fast nicht in Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Behandelt man sie in Suspension durch Wasser mit Eisenchlorid, so ergeben sie das Chinon des Dihydrochinons (Dichinon). Beim Erhitzen zersetzt sich das Dichinhydron, ohne vorher zu schmelzen. Zur Darstellung des *Dichinons* $C_{12}H_6O_4$ versetzt man die siedendheifse concentrirte wässerige Lösung des Dihydrochinons mit überschüssigem Eisenchlorid, kühlt die hellgelbe Lösung rasch ab und läfst krystallisiren. Der bei circa 186 bis 187° unter beginnender Zersetzung schmelzende Körper zersetzt sich beim Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol.

Fr. Fiala (1) stellte gemischte *Aether* des *Hydrochinons* dar durch 5- bis 6stündiges Erhitzen eines Gemisches von Hydrochinon (1 Mol.), alkylschwefels. Kalium (2 Mol.) und Aetzkali (2 Mol.) auf 160 bis 170° in geschlossenem Rohre, Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure, starkes Verdünnen mit Wasser und Destilliren. Die von Fiala bereiteten Aether sind mit Wasserdampf flüchtig; sie wurden aus Monomethylhydrochinon (1 Mol.) und den entsprechenden Alkylsulfaten (1 Mol.) in obiger Weise gewonnen. — *Methyläthylhydrochinon*, $C_6H_4$=[-$OCH_3$, -$OC_2H_5$], hinterbleibt beim Verdunsten seiner Aetherlösung im Vacuum als farblose, fettglänzende, krystalli-

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 89, 759; Monatsh. Chem. 5, 232.

nische Masse von angenehmem Geruch und brennendem Geschmack. Der bei 39° (uncorr.) schmelzende Körper löst sich leicht in heifsem Alkohol und Eisessig, Benzol, Aether, Chloroform, schwerer in kaltem absolutem Alkohol und Eisessig. — *Methylpropylhydrochinon*, $C_6H_4$=[-$OCH_3$, -$OC_3H_7$], bildet farblose Blätter von Fenchelgeruch und brennendem Geschmack, die bei 26° (uncorr.) schmelzen und sich leicht in Benzol, Aether, Chloroform, absolutem Alkohol und Eisessig lösen. — *Methylisobutylhydrochinon*, $C_6H_4$=[-$OCH_3$, -$OC_4H_9$], wurde als eine zwischen 227 und 230° siedende, farblose, aromatisch riechende und brennend schmeckende Flüssigkeit erhalten. Es ist schwerer als Wasser, löst sich leicht in Benzol, Aether, Chloroform, absolutem Alkohol und Eisessig.

S. Habermann (1) erhielt *Acetonhydrochinon*, $C_3H_6O . C_6H_6O_2$, durch Erwärmen von 3 ccm *Aceton* mit 1 g *Hydrochinon* in geschlossenem Rohre auf dem Wasserbade. Der Körper bildet glasglänzende monokline Krystalle, welche sich an der Luft rasch unter Trübwerden in Hydrochinon zurückverwandeln. Die Verbindung löst sich sehr leicht in Aceton, Alkohol, Aether und heifsem Wasser, in letzterem anscheinend unter Zersetzung in die Componenten.

A. Baessler (2) veröffentlichte eine Abhandlung über Derivate des *Dimethylhydrochinons*. Die Ueberführung des *Mononitroderivates* in *Amidodimethylhydrochinon*, $C_6H_3(OCH_3)_2NH_2$, welche Mühlhäuser (3) mittelst Zinn und Salzsäure ausführte, gelingt besser mit Natriumamalgam in essigsaurer alkoholischer Lösung. Man unterbricht die Einwirkung, wenn sich an den Gefäfswänden rothe Nadeln absetzen und Natriumamalgam keine Trübung der Flüssigkeit mehr hervorruft, verdampft den Alkohol, setzt Wasser hinzu und schüttelt mit Aether aus. Dieser hinterläfst beim Verdunsten ein Gemenge gelber und rother Krystalle, welches man mit stark verdünntem Alkohol mehrmals auskocht. Es hinterbleibt *Azodimethylhydro-*

(1) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) **90**, 38; Monatsh. Chem. **5**, 329. — (2) Ber. 1884, 2118. — (3) JB. f. 1884, 544.

*chinon* nebst etwas *Hydroazodimethylhydrochinon*. Aus dem Filtrate krystallisiren Nitro- und Amidodimethylhydrochinon, von denen das letztere durch warmes, schwach salzsäurehaltiges Wasser aufgenommen wird. Kalilauge fällt die Base, welche aus Wasser in schönen weifsen, an der Luft rasch braun werdenden Blättchen vom Schmelzpunkt 81 bis 82° krystallisirt. Sie löst sich schwer in kaltem, leichter in warmem Wasser, Alkohol, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Das *Chlorhydrat* bildet schöne weifse, an der Luft verwitternde Nadeln. Das *Platindoppelsalz* ist ein schöner brauner, sehr zersetzlicher Niederschlag. Derselbe beschreibt ferner einige Reactionen der Base mit Metallsalzen. Beim Kochen des Amidoderivates mit Acetanhydrid entsteht *Acetylamidodimethylhydrochinon*, $C_6H_2(OCH_3)_2NH(COCH_3)$, welches Wasser bei vorsichtigem Zusatze als braunen Niederschlag fällt. Der Körper krystallisirt aus Alkohol in bräunlichen, aus Wasser in weifsen, silberglänzenden Schuppen vom Schmelzpunkt 91°, welche auch Benzol, Ligroin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff lösen. *Mononitroacetylamidodimethylhydrochinon*, $C_6H_2(NO_2)(OCH_3)_2NH(COCH_3)$, scheidet sich beim tropfenweisen Versetzen einer gesättigten wässerigen Lösung des Acetamidoderivates mit rauchender Salpetersäure als gelber Niederschlag ab, von welchem Wasser noch mehr fällt. Es krystallisirt aus Benzol in warzenförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 164°. Erhitzt man 1 g Amidodimethylhydrochinon mit 1 g Jodmethyl und wenig Methylalkohol 5 Stunden auf 150°, verjagt den letzteren, wäscht den Rückstand vorsichtig mit Alkohol, zieht darauf mit Wasser aus und dampft dieses ein, so scheidet sich beim Erkalten *Dimethylhydrochinontrimethylammoniumjodid*, $C_6H_3(OCH_3)_2N(CH_3)_3J$, in schönen weifsen, bei 202° schmelzenden Nadeln aus. Es löst sich leicht in Wasser und verdünntem, schwer in absolutem Alkohol, fast nicht in Benzol, Chloroform und Ligroin. *Dimethylhydrochinontrimethylammoniumhydrat*, $C_6H_3(OCH_3)_2N(CH_3)_3OH$, entsteht aus dem Jodide durch Behandlung mit Silberoxyd und Wasser. Beim Verdunsten der stark alkalisch reagirenden Lösung im Vacuum krystallisirt die sehr leicht

lösliche Base in wasserhellen Nadeln aus. Das *Chlorid*, $C_6H_2(OCH_3)_2N(CH_3)_3Cl$, erscheint in weifsen, in Wasser leicht löslichen Nadeln vom Schmelzpunkt 172°. Das *Chloroplatinat*, $[C_6H_2(OCH_3)_2N(CH_3)_3Cl]_2 . PtCl_4$, ist ein gelber krystallinischer Niederschlag. Der *Phenylthioharnstoff* $CS=[-NHC_6H_5, -NHC_6H_3(OCH_3)_2]$ des Amidodimethylhydrochinons *(Dimethylhydrochinonphenylthioharnstoff)* scheidet sich nach Zusatz von überschüssigem Phenylsenföl zu einer warmen alkoholischen Lösung der Base bei mehrstündigem Stehen ab. Er krystallisirt aus Alkohol in weifsen, mikroskopischen, bei 137° schmelzenden Nadeln, welche leicht von warmem Benzol und Alkohol, schwerer von verdünntem Alkohol, nicht von Wasser und Ligroin aufgenommen werden. Aus der salzs. Lösung schlagen Alkalien den Harnstoff wieder nieder. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn unverändert. Der Thioharnstoff des Amidodimethylhydrochinons *(Dimethylhydrochinonthioharnstoff)*, $CS=[-NHC_6H_3(OCH_3)_2]_2$, wird erhalten durch mehrstündiges Erhitzen im Wasserbade von äquivalenten Mengen Amidodimethylhydrochinon und Kaliumhydrat in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff, Eingiefsen in salzs. Wasser und Verjagen des Alkohols. Das in der Wärme filtrirte Oel erstarrt beim Erkalten. Aus Alkohol krystallisirt der Thioharnstoff in weifsen mikroskopischen Nadeln vom Schmelzpunkt 109°, die sich leicht in warmem Alkohol, Benzol und Chloroform, schwerer in kaltem Alkohol, schwer in Ligroin, fast nicht in Wasser lösen. Gegen Säuren und Alkalien verhält sich dieser Thioharnstoff genau wie der vorige. *Azodimethylhydrochinon*, $[C_6H_3(OCH_3)_2N=]_2$, erhält man, aufser in der oben beschriebenen Weise, entweder durch Reduction einer schwach alkalischen, warmen alkoholischen Nitrodimethylhydrochinonlösung mit Natriumamalgam und Reinigung in der oben angegebenen Weise, sowie schliefsliche Entziehung von beigemengtem Hydrazoderivate durch warme verdünnte Salzsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol, oder durch Kochen einer Lösung gleicher Theile Nitrodimethylhydrochinon und Aetzkali in 8 Thln. starken Alkohols mit Zinkstaub, Verdampfen des Filtrates und Reinigung in der soeben beschrie-

benen Weise in rothen, bei 140° schmelzenden Nadeln. Der Körper löst sich leicht in absolutem Alkohol, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Anilin, schwerer in Ligroin und verdünntem Alkohol, fast nicht in Wasser. Aus der dunkelblauen Lösung in concentrirter Salzsäure fällt es Wasser wieder aus. Starke Schwefelsäure löst den Körper anfangs unverändert, zersetzt ihn aber bei längerer Einwirkung. Brom führt das Azoderivat in concentrirter alkoholischer Lösung in *Dibromazodimethylhydrochinon*, $C_{16}H_{16}Br_2N_2O_4$, über, welches als rothe krystallinische, bei 220° schmelzende Masse ausfällt. In Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löst sich der Körper leicht, in Ligroin schwerer, in Alkohol sehr schwer, in Wasser fast nicht. Concentrirte Schwefelsäure nimmt ihn mit dunkelvioletter Farbe unverändert auf. *Tetramethoxydiamidodiphenyl*, $[C_6H_2(NH_2)(OCH_3)_2-]_2$, ergiebt sich, wenn man eine farblose Lösung von Hydrazodimethylhydrochinon, ehe sie sich verfärbt, mit starker Salzsäure versetzt, eindampft und die sich ausscheidenden kleinen weifsen Nadeln des *Chlorhydrats* in wässeriger Lösung, nach dem Erwärmen mit Thierkohle, mit Ammoniak zerlegt, in weifsen seideglänzenden, rasch dunkel werdenden Nadeln. Aufserdem läfst es sich auch durch mehrstündiges Stehenlassen der Azoverbindung (10 g) mit Alkohol (100 g), einer stark sauren Lösung (100 ccm) von Zinnchlorür (200 g Zinn in 1 Liter concentrirter Salzsäure) und einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, völlige Klärung der Flüssigkeit durch Zusatz von Wasser und etwas Salzsäure, sowie Versetzen mit überschüssiger Natronlauge gewinnen. Der Körper schmilzt bei 210°, löst sich leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, heifsem Benzol und siedendem Alkohol, schwer in Ligroin und Wasser. Das *Chlorhydrat*, $C_{16}H_{20}N_2O_4 . 2HCl$, bildet kleine weifse, sternförmig gruppirte, sehr leicht in Wasser, fast nicht in starker Salzsäure lösliche Nadeln. Das *Chloroplatinat*, $C_{16}H_{20}N_2O_4 . 2HCl . PtCl_4$, ist ein schöner gelber, an der Luft sich rasch bräunender Niederschlag. Löst man Tetramethoxydiamidodiphenyl in warmem Alkohol, setzt überschüssiges Phenylsenföl hinzu und erhält die Temperatur einige Zeit auf 60°, so scheidet sich beim Erkalten

der *Phenylthioharnstoff* des Tetramethoxydiamidodiphenyls, [$C_6H_5$ –NH–CS–NH–$C_6H_2(OCH_3)_2$–]$_2$, in weifsen, bei 184° schmelzenden, in heifsem Alkohol und Benzol löslichen, in Ligroin und Wasser fast unlöslichen Flocken aus. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn unverändert. Salzsäure nimmt ihn schwer auf, Salpetersäure verharzt ihn. *Diacetyltetramethoxydiamidodiphenyl*, [–$C_6H_2(OCH_3)_2NH(COCH_3)$]$_2$, resultirt durch Kochen von Tetramethoxydiamidodiphenyl mit Essigsäureanhydrid und späteres tropfenweises Zusetzen von Wasser, sowie Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 251°. Der Körper löst sich leicht in warmem Alkohol, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Ligroin und Wasser. Die Amidogruppen im Amidodimethylhydrochinon und Tetramethoxydiamidodiphenyl durch Hydroxyl zu ersetzen gelang nicht.

O. Nasse (1) fand eine neue *Pyrogallolreaction* auf. Pyrogallol, *Tannin (Digallussäure)* und *Gallussäure* geben in wässeriger oder alkoholischer Lösung in Anwesenheit neutraler oder saurer, jene Körper weder färbender noch fällender Salze mit Jodlösung eine schön purpurrothe Färbung, welche um so schneller, je wärmer die Flüssigkeit ist, in ein schmutziges Braun übergeht. Die anderen bekannteren dreifach hydroxylirten Benzolderivate (geprüft wurden *Phloroglucin, Querciglucin* und *Ellagengerbsäure)*, sowie die zwei- und einfach-hydroxylirten geben diese Reaction nicht. Nasse nennt die letztere *Jodpyrogallolreaction.* Geben Pflanzentheile bei derselben gar keine Färbung, so fehlen die zuerst genannten drei Körper, ist die Färbung rein purpurroth, so ist einer derselben zugegen. Da der für diese Reaction erforderliche Zusatz von Salz nur gering zu sein braucht, so kann man umgekehrt mit Jod und Gallussäure einen Gehalt von *Salz* im Wasser nachweisen.

Nach Ch. S. S. Webster (2) geht bei der Chlorirung des *Pyrogallols* in Eisessiglösung der Bildung des *Mairogallols* (3)

(1) Ber. 1884, 1166. — (2) Chem. News 49, 140 (vorläufige Mittheilung); Chem. Soc. J. 45, 205. — (3) JB. f. 1875, 441.

diejenige von *Trichlorpyrogallol*, $C_6Cl_3(OH)_3$, voraus. Derselbe verfuhr bei den diesbezüglichen Versuchen in folgender Weise: 5 g Pyrogallol wurden mit 12,5 ccm Essigsäure von 60 Proc. versetzt und es wurde, unter Kühlen mit Wasser von aufsen, trockenes Chlor eingeleitet. Der sich ergebende, aus feinen Nadeln bestehende Brei lieferte nach dem Absaugen und Waschen mit Essigsäure vom spec. Gewicht 1,04 beim Umkrystallisiren feine Nadeln von der Formel $C_6Cl_3(OH)_3 . 3 H_2O$, welche bei 115° unter Abgabe des Wassers und schwacher Zersetzung schmolzen. Der wasserfreie Körper schmilzt unter Zersetzung bei 177° (uncorr.). Das Trichlorpyrogallol löst sich schwer in kaltem, aber in 1 Thl. kochendem Wasser und krystallisirt aus letzterem beim Erkalten in feinen weifsen Nadeln. Wasser zersetzt es bei längerer Einwirkung. Alkohol und Aether lösen es schon in der Kälte leicht, Essigsäure, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff schwer in der Kälte, leichter in der Siedehitze. Aus einer Lösung in kochender Salzsäure krystallisirt es beim Erkalten in Nadeln. Eine Lösung von Baryumhydrat ergiebt mit der Aetherlösung eine tief blaue, eine Schwefelnatriumlösung eine vorübergehende rothe Färbung. Mit concentrirter Salpetersäure entwickelt das Trichlorpyrogallol nitrose Dämpfe. Die Lösung in kalter starker Schwefelsäure schwärzt sich beim Erhitzen unter Zersetzung. Beim Behandeln der Substanz mit einer gesättigten Lösung von Chlor in Chloroform oder Kohlenstofftetrachlorid entsteht *Leukogallol* (1), welches auch bei gleicher Behandlung des Pyrogallols neben wenig Trichlorpyrogallol resultirt. Derselbe erhielt durch Einwirkung von Brom auf *Tannin* (2) beim Arbeiten in Eisessiglösung eine sehr gute Ausbeute an *Tribrompyrogallol* (2). Man versetzt zu diesem Zwecke Tannin mit Eisessig, so dafs ein dicker Brei entsteht, fügt Brom hinzu, so lange dasselbe noch aufgenommen wird, und erhitzt eine Stunde lang auf dem Wasserbade, unter Erhaltung eines Bromüberschusses. Bei der Darstellung des *Mairogallols* nach Stenhouse und Groves (3)

(1) JB. f. 1875, 441. — (2) JB. f. 1874, 645. — (3) JB. f. 1875, 441.

erhielt Derselbe unter Anwendung von 3 Thln. Essigsäure von 60 Proc. statt des Eisessigs und Unterlassen des Erhitzens über 50 Proc. vom angewandten Pyrogallol an Mairogallol. Derselbe bestätigt die Angaben von Stenhouse und Groves (1) über die Bildung des *Xanthogallols* aus Tribrompyrogallol, sowie über seine Ueberführung in die Verbindung $C_{18}H_7Br_{11}O_9$ unter der Einwirkung von Alkalien.

W. Will und K. Albrecht (2) machten Mittheilungen über *Pyrogallussäure-* und *Phloroglucinderivate* und deren Beziehungen zum *Daphnetin* (3) und *Aesculetin* (4). — Der *Aethyläther* der *Gallussäure (Gallusäther)*, $C_6H_2(OH)_3CO_2(C_2H_5)$ (5), krystallisirt aus Wasser in derben Prismen mit $2^1/_2$ Mol. Krystallwasser. Er läfst sich unzersetzt sublimiren und giebt die Farbenreactionen der Gallussäure. Erhitzt man ihn (10 g) mit Kaliumhydrat (8,5 g) und Jodäthyl (23,6 g) in alkoholischer Lösung am Rückflufskühler bis zum Eintritt der neutralen Reaction, verjagt den Alkohol, löst in Aether, schüttelt mit verdünnter Alkalilauge färbende Materien aus und verjagt den Aether, so hinterbleibt *Triäthylgallussäure-Aethyläther*, $C_6H_2(OC_2H_5)_3CO_2(C_2H_5)$, welcher sich in Alkohol, Aether und Benzol leicht löst und aus verdünntem Alkohol in glänzenden, bei 51° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Durch Verseifen mit heifsem alkoholischem Kali, welches leicht vor sich geht, entsteht *Triäthylgallussäure*, $C_6H_2(OC_2H_5)_3CO_2H$, welche aus der von Alkohol befreiten Lösung durch Salzsäure gefällt wird. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol schmilzt dieselbe bei 112°. Mit Eisensalzen giebt sie keine Farbenreactionen mehr. Das *Silbersalz*, $C_{13}H_{17}O_5Ag$, schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser bei etwa 200° unter Abspaltung von Kohlensäure und Bildung des Triäthyläthers des Pyrogallols. Das *Baryumsalz*, $(C_{13}H_{17}O_5)_2Ba$, ist in Wasser sehr leicht löslich. *Pyrogallocarbonsäureäthyläther*, $C_6H_2(OH)_3CO_2C_2H_5$,

(1) JB. f. 1874, 472. — (2) Ber. 1884, 2098. — (3) Dieser JB. : aromatische Säuren (v. Pechmann, Cumarin). — (4) JB. f. 1883, 928. — (5) JB. f. 1864, 404; f. 1871, 625; f. 1872, 548.

wird durch Lösen der Pyrogallocarbonsäure (1) in Alkohol und Sättigen der Lösung mit Salzsäure, Neutralisiren mit kohlens. Baryum, Verdampfen zur Trockne, Ausziehen mit Aether und Verdunsten des letzteren in sehr schlechter Ausbeute gewonnen. Der Körper löst sich nicht in kaltem Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether und läſst sich am besten aus heiſsem Wasser umkrystallisiren, wonach er bei 86° schmilzt und 1 Mol. Krystallwasser einschlieſst. Der durch Trocknen im Wasserbade wasserfrei gewordene Aether schmilzt bei 102° und beginnt bereits bei 100° zu sublimiren. Mit Eisenchlorid giebt der Aether, ebenso wie die Säure selbst, in wässeriger Lösung eine grünbraune Färbung. Der Aether wurde in der gleichen Weise wie der Gallussäureäthyläther vollständig äthylirt. Der *Triäthylpyrogallocarbonsäure-Aethyläther* ergiebt sich dabei als farbloses, geruchloses, leicht flüchtiges, nicht in Wasser und Alkalien, leicht in Alkohol und Aether lösliches Oel. Mit Eisensalzen giebt er keine Farbenreactionen mehr. Alkoholisches Kali führt ihn beim Kochen leicht in das Kaliumsalz der *Triäthylpyrogallocarbonsäure*, $C_6H_2(OC_2H_5)_3CO_2H$, über, welches in wässeriger Lösung auf Zusatz von Säuren jene Säure krystallisirt ausfallen läſst. Nach Ueberführung in das Baryumsalz, Zersetzung des letzteren durch Säure und Umkrystallisiren aus Alkohol schmilzt sie bei 100,5°. Das Blei-, Zink- und Quecksilbersalz sind in Wasser unlöslich. Das als hellblauer Niederschlag sich ergebende Kupfersalz löst sich in Ammoniakwasser. Das krystallinische, in Wasser ziemlich leicht lösliche *Silbersalz*, $C_{13}H_{17}O_5Ag$, schmilzt bei 130° unter Kohlensäureabspaltung und Bildung von Triäthylpyrogallol. Das *Baryumsalz*, $(C_{13}H_{17}O_5)_2Ba$, löst sich etwas schwerer in Wasser als das der Triäthylgallussäure. Wie schon früher von Will und Jung (2) constatirt wurde, ist die Säure identisch mit der aus Daphnetin erhaltenen *Triäthoxybenzoësäure*. — *Phloroglucinmonocarbonsäure*, $C_7H_6O_5$, entsteht durch 13stündiges Erhitzen von Phloroglucin mit 4 Thln. Kaliumdicarbonat und 4 Thln. Wasser auf 130°. Man trägt in

(1) JB. f. 1880, 852. — (2) Dieser JB.: Pflanzenchemie (Daphnetin).

verdünnte Salzsäure ein, zieht mit Aether aus, schüttelt den Auszug mit Natriumdicarbonatlösung, säuert die abgezogene wässerige Flüssigkeit an, zieht sie wieder mit Aether aus und verdunstet diesen Extract. Die Säure ist sehr leicht in Aether, ferner auch in Alkohol löslich, wird aber von Benzol nicht, von kaltem Wasser schwer aufgenommen. Beim Erhitzen mit Wasser wird sie völlig in Phloroglucin und Kohlensäure zerlegt. Die in der beschriebenen Weise gewonnene Säure enthält noch 1 Mol. Krystallwasser, welches sie bei 100° verliert. Sie gleicht in Aussehen und Verhalten sehr der Gallussäure und der Pyrogallocarbonsäure. Eine Lösung in überschüssiger Kalilauge wird bei Luftzutritt braun und zersetzt sich beim Kochen. Eisenchlorid erzeugt eine intensiv blaue Färbung, die bald in eine schmutzigbraune übergeht. Die *Salze* des Blei's und Silbers sind weiſse Niederschläge, die der alkalischen Erden leicht löslich. Die Säure zersetzt sich beim Erhitzen für sich allmählich und zeigt alsdann den Schmelzpunkt des Phloroglucins (206°). Hatte man zur Bereitung des *Phloroglucins* nicht, was am zweckmäſsigsten ist, *Hesperidin* verwendet, sondern die Methode von Barth und Schreder (1) — Schmelzen von Resorcin mit Aetznatron — benutzt, so resultirt in Folge des Gehalts an Diresorcin (2) solchen Phloroglucins bei der Darstellung der Phloroglucinmonocarbonsäure neben dieser eine *Diresorcindicarbonsäure*, $[-C_6H_2(OH)_2COOH]_2$. Sie läſst sich von jener durch viel Wasser trennen, worin sie ganz unlöslich ist. Alkohol nimmt sie schwer, Aether leichter auf. Oberhalb 300° zersetzt sie sich, ohne zu schmelzen. Die lufttrockene Säure ist wasserfrei. Die *Salze* sind beständig. Das *Baryumsalz*, $C_{14}H_8O_8Ba . 6 H_2O$, krystallisirt in schönen glänzenden Nadeln, welche Wasser mäſsig leicht löst und welche 5 Mol. Wasser bei 100°, den Rest erst bei 150° abgeben. Das *Kaliumsalz*, $C_{14}H_8O_8K_2$, wird aus der Lösung der Säure in Kalilauge durch Kohlensäure in feinen weiſsen, in Wasser löslichen Nadeln gefällt. Das *Silbersalz*,

(1) JB. f. 1879, 527. — (2) Barth und Schreder, daselbst; sowie Benedikt und Julius, dieser JB. S. 982.

$C_{14}H_8O_8Ag_2$, bildet einen weifsen, lichtbeständigen, flockigen Niederschlag. Reines *Diresorcin* ergiebt mit Kaliumdicarbonat unter obigen Bedingungen nur die zuletzt erwähnte Säure. Beim Behandeln einer Alkohollösung der Phloroglucinmonocarbonsäure mit Salzsäuregas entsteht nicht ein Aether dieser Säure, sondern *Diäthylphloroglucin*, $C_6H_3(OH)(OC_2H_5)_2$, welches aus Wasser in langen, weifsen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 75° krystallisirt. Es löst sich auch in Alkohol und unverändert in Alkalilaugen. Bei der Destillation zersetzt sich der Körper nicht. Der Phloroglucincarbonsäureäther liefs sich auch nicht durch Kochen der Säure mit Jodäthyl und Kaliumhydrat oder durch Umsetzen des Silbersalzes mit Jodäthyl gewinnen. Das Diäthylphloroglucin läfst sich auch durch Einleiten von Salzsäure in eine alkoholische Phloroglucinlösung darstellen. Kocht man es (1 Thl.) in alkoholischer Lösung mit Kaliumhydrat (0,3 Thln.) und Jodäthyl (1 Thl.) bis zur neutralen Reaction, so entsteht *Triäthylphloroglucin*, $C_6H_3(OC_2H_5)_3$. Zur Reindarstellung des letzteren wird der Alkohol verjagt, mit Natronlauge und Wasserdampf destillirt, das übergehende farblose, rasch erstarrende Oel aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die so sich ergebenden schönen Krystalle schmelzen bei 43°, lösen sich nicht in Alkalien und Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Das aus dem Calciumsalze der *Triäthoxybenzoësäure* aus Aesculetin durch Destillation erhaltene Product (1), welchem früher der Schmelzpunkt 57° zuertheilt und von welchem gesagt wurde, dafs es sich wie Triäthylphloroglucin (2) verhalte, schmilzt nach der Destillation mit Wasserdampf und dem Umkrystallisiren bei 34°. Dieses *Triäthoxybenzol* ist also vom Triäthylphloroglucin verschieden und demnach das Aesculetin nicht vom Phloroglucin abzuleiten (1). Will und Albrecht glauben, dafs demselben das Oxyhydrochinon zu Grunde liege (3).

C. Willgerodt (4) machte Mittheilungen über *α-Dinitro-*

(1) JB. f. 1883, 930. — (2) Vgl. Benedikt in der JB. f. 1875, 847 erwähnten Abhandlung. — (3) Vgl. auch v. Pechmann und Welsh, diesen JB.: aromatische Säuren (Cumarine). — (4) Ber. (Ausz.) 1884, 352.

*thiophenol (α-Dinitrophenylmercaptan)*, über *α-Dinitrophenylsulfid*, *α-Dinitrophenyldisulfid* und *α-Dinitrophenylpikrylsulfid*. — Die zuerst genannte Verbindung, $C_6H_3(SH)_{[1]}(NO_2)_{2[2, 4]}$, ergiebt sich durch Einwirkung einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten, alkoholischen Anilinlösung oder einer alkoholischen Schwefelammonium- oder Kaliumsulfhydratlösung auf *α-Dinitrochlorbenzol*. Das mit Säure abgeschiedene Mercaptan wird behufs Reindarstellung wiederholt in Alkali gelöst und mit Säure gefällt. Es schmilzt gegen 131°. Die von Demselben (1) früher fälschlich als α-Dinitrophenylmercaptan bezeichnete Verbindung vom Schmelzpunkt 280° war in Wahrheit das weiter unten zu besprechende α-Dinitrophenyldisulfid. Das Mercaptan explodirt etwas oberhalb seines Schmelzpunktes. In kochender, wässeriger oder alkoholischer Lösung oxydirt es sich leicht zu dem Disulfid. Man krystallisirt es am besten aus Chloroform und Aether um. Die Salze sind gelb. — α-Dinitrophenylsulfid, $[C_6H_3(NO_2)_2]_2S$, entsteht bei der Einwirkung von α-Dinitrochlorbenzol auf die vorige Verbindung in der Hitze oder auf deren Alkalisalze. Bei seiner weiteren Darstellung aus α-Dinitrochlorbenzol und Schwefelammonium nach Beilstein und Kurbatow (2), welche den Körper *Tetranitrophenylsulfid* nennen, tritt ebenfalls zuerst das Mercaptan auf. Aus Anilin, in welchem sich das Sulfid leicht löst, scheidet es sich beim Erkalten oder Uebersättigen mit Salzsäure krystallinisch ab. — α-Dinitrophenyldisulfid, $[C_6H_3(NO_2)_2]_2S_2$, bildet sich durch Oxydation des Mercaptans z. B. schon durch Luft. Es ist die früher (3) fälschlich als α-Dinitrophenylmercaptan bezeichnete Verbindung. Die mikroskopischen Nadeln explodiren gegen 280°, lösen sich nicht oder schwer in den üblichen Mitteln, leicht in heifsem Anilin, woraus es Säuren wieder abscheiden. — α-Dinitrophenylpikrylsulfid, $C_6H_3(NO_2)_2SC_6H_2(NO_2)_3$, läfst sich aus Pikrylchlorid und α-Dinitrophenol oder seinem Kaliumsalze gewinnen. Die aus Eisessig, Benzol oder Aceton sich ergeben-

(1) JB. f. 1876, 692; f. 1877, 450. — (2) JB. f. 1877, 426. — (3) JB. f. 1876, 692; f. 1877, 450.

den grofsen gelben Krystalle schmelzen bei 217°. Anilin nimmt den Körper mit orangegelber Farbe, Ligroin fast nicht auf.

C. Schall und Chr. Dralle (1) studirten die Einwirkung von Chlor, Brom und Jod auf wasserfreies *p-Kresolnatrium*. — Leitet man trockenes Chlorgas bis zur andauernden Salzsäureentwickelung zu wasserfreiem Phenolnatrium in Schwefelkohlenstoff, so resultirt bei der späteren Destillation im Wasserstoffstrome neben *Monochlor-p-kresol* (66 bis 70 Proc. vom angewandten Kresolnatrium), $C_6H_3(CH_3)_{[4]}(OH)_{[1]}Cl_{[2]}$, ein Oel, welches in Natronlauge unlöslich ist und beim Destilliren sich unter Salzsäureabgabe zersetzt. Das Chlor-p-kresol stellt nach dem Fractioniren, der Destillation mit Wasserdampf, dem Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure bei 40 bis 50°, um beigemengtes p-Kresol zu entfernen, und Aufnehmen mit Aether aus der später verdünnten Flüssigkeit eine farblose, bei 195 bis 196° siedende Flüssigkeit vom spec. Gewichte 1,2106 bei 25° (bezogen auf Wasser von 25°) vor. Es besitzt einen unangenehmen, lange anhaftenden Geruch. Jodmethyl führt bei 150° das Natriumsalz des Chlor-p-kresols fast vollständig in das betreffende Anisol, das *Monochlormethyl-p-kresol*, $C_6H_3(CH_3)_{[4]}(OCH_3)_{[1]}Cl_{[2]}$, über. Dieses ist eine wasserhelle, bei 213 bis 215° siedende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,1493 bei 25°, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur. Der Geruch ist angenehm, lange anhaftend. Mit dem Dreifachen der theoretischen Menge Chromsäure in warmer Eisessiglösung liefert das Anisol unter partieller Zerstörung desselben eine *Monochloranissäure*, $C_6H_3(COOH)_{[4]}(OCH_3)_{[1]}Cl_{[2]}$, welche aus verdünnter Essigsäure in weifsen, atlasglänzenden, bei 214 bis 215° schmelzenden Schüppchen krystallisirt. Das *Baryumsalz*, $(C_8H_6O_3Cl)_2Ba . 3^1/_2H_2O$, ist ein weifser, krystallinischer, in heifsem Wasser ziemlich leicht löslicher Niederschlag, welcher aus Wasser in dünnen, rectangulären Täfelchen krystallisirt. Das in heifsem Wasser schwer lösliche *Silbersalz*, $C_8H_6O_3ClAg$, schiefst daraus in weifsen, am Lichte sich röthenden, spiefsigen Blättchen an. — Setzt man zu Schwefelkohlen-

(1) Ber. 1884, 2528.

stoff, in welchem wasserfreies p-Kresolnatrium vertheilt ist, etwa 13 Proc. mehr als die theoretische Menge an Brom unter mäfsiger Kühlung nach und nach hinzu, verjagt den Schwefelkohlenstoff und destillirt mit Wasserdampf, so gehen p-Kresol, Mono- und Dibrom-p-kresol über. Erstere beiden sind in dem flüssigen, das letztere ist in dem festen Theile des Destillates enthalten. Die Reinigung des *Monobrom-p-kresols*, $C_6H_3(CH_3)_{[4]}(OH)_{[1]}Br_{[2]}$, geschah ganz wie beim Chlorderivate. Dasselbe ist eine farblose, nicht erstarrende Flüssigkeit vom spec. Gewichte 1,5468 bei 24,5°, bezogen auf Wasser von 24,5°. Mit Jodmethyl ergiebt sein Natriumsalz bei 150° *Monobrommethyl-p-kresol*, $C_6H_3(CH_3)_{[4]}(OCH_3)_{[1]}Br_{[2]}$, eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 225 bis 227° und vom spec. Gewichte 1,4182 bei 24,5°, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur. Die entsprechend dem Chlorderivate dargestellte *Monobromanissäure*, $C_6H_3(COOH)_{[4]}(OCH_3)_{[1]}Br_{[2]}$, ist etwas schwerer als jenes in verdünnter Essigsäure löslich und erscheint daraus in weifsen Nädelchen vom Schmelzpunkt 213 bis 214°. Das *Baryumsalz*, $(C_8H_6O_3Br)_2Ba \cdot 3^1/_2H_2O$, krystallisirt aus Wasser in kleinen dünnen Nadeln. Das schwer in heifsem Wasser lösliche *Silbersalz*, $C_8H_6O_3BrAg$, ist ein weifser, flockiger, amorpher Niederschlag. Das *Kupfersalz*, $(C_8H_6O_3Br)_2Cu \cdot 2^1/_2H_2O$, stellt dünne, oblonge, zugespitzte Täfelchen vor. Es ist in heifsem Wasser unlöslich. Das oben erwähnte *Dibrom-p-kresol*, $C_6H_2(CH_3)_{[4]}Br_{[2]}(OH)_{[1]}Br_{[6]}$, erscheint aus Ligroin in grofsen, bei 49° schmelzenden, sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslichen Krystallen. Der Körper ist nach Groth isomorph mit dem Dichlor-p-kresol von Claus und Riemann (1). Das Krystallsystem ist nach Grünling und Miers bei beiden Körpern das asymmetrische. Die Krystalle sind prismatisch durch Vorherrschen der Flächen (100) $\infty\bar{P}\infty$ und (010) $\infty\breve{P}\infty$, neben welchen $(1\bar{1}0)$ $\infty,P$ schmal erscheint. Bei dem Brom- resp. Chlorderivate war der Winkel (100) : (010) = 82°58′ resp. 82°36′, der Winkel (100) : $(0\bar{1}0)$ = 35°21′ resp. 35°02′. *Dibrombenzoyl-*

(1) JB. f. 1883, 925.

*p-kresol*, $C_6H_2(CH_3)_{[4]}(Br)_{[2]}(OC_7H_5O)_{[1]}Br_{[6]}$, krystallisirt aus Ligroin in weifsen, bei 91 bis 91,5° schmelzenden Nadeln. Das aus dem Dibrom-p-kresol erhaltene Anisol wurde bei Oxydationsversuchen in tiefeingreifender Weise zersetzt. — Behandelt man p-Kresolnatrium mit Jod (5 bis 6 Proc. in Ueberschufs) in derselben Weise wie diefs von Schall's (1) Seite beim Phenolnatrium geschah, aber in der Siedehitze des Schwefelkohlenstoffs, und destillirt mit Wasserdampf, so geht ein Oel und ein krystallisirender Körper über. Da jenes, welches bei Weitem in überwiegender Menge auftrat, sich nicht genügend reinigen liefs, so wurde es mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, sodann gewaschen, mit Aether aufgenommen, die Lösung mit wasserfreiem Glaubersalz entwässert, der Aether verjagt, das Oel (*Mono-* und sehr wenig *Dijodkresol)* in das Natriumsalz verwandelt, dieses mit Jodmethyl in das bei 237 bis 238° siedende *Anisol (Monojodmethyl-p-kresol)* und letzteres durch Oxydation in *Monojodanissäure*, $(C_6H_3(COOH)_{[4]}(OCH_3)_{[1]}J_{[2]}$, (2) übergeführt, welche aus Eisessig in röthlichen, atlasglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 234 bis 235° erscheint. Jene neben dem öligen Monojod-p-kresol mit Wasserdampf übergegangenen Krystalle waren *Dijod-p-kresol*, $C_6H_2J_{[6]}(OH)_{[1]}J_{[2]}(CH_3)_{[4]}$. Die weifsen, in Ligroin ziemlich schwer löslichen Täfelchen schmolzen bei 61 bis 61,5°, lösten sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und zersetzten sich bei der Destillation. *Acetyldijod-p-kresol*, $C_6H_2(CH_3)_{[4]}J_{[2]}(OC_2H_3O)_{[1]}J_{[6]}$, bildet, aus Ligroin krystallisirt, weifse, bei 62 bis 62,5° schmelzende Täfelchen, *Benzoyldijod-p-kresol*, $C_6H_2(CH_3)_{[4]}J_{[2]}(OC_7H_5O)_{[1]}J_{[6]}$, weifse, stark glänzende, bei 129,5 bis 130° schmelzende, säulenförmige Kryställchen. Das aus dem Dijod-p-kresol bereitete Anisol wurde bei der Oxydation zerstört. — Mit dem p-Kresolnatrium ergab Chlor in der Kälte, Brom in mäfsiger Wärme, Jod bei der Siedetemperatur des Schwefelkolenstoffs die beste Ausbeute an Halogenderivat. Das obige *Monochlor-p-kresol* ergiebt mit Phosphorpentachlorid ein Dichlortoluol, welches bei der Oxydation mit Chromsäure

(1) JB. f. 1883, 901. — (2) Peltzer, JB. f. 1868, 556.

o-Dichlorbenzoësäure (Schmelzp. 200°) liefert. Das Monojod-p-kresol erzeugte in der Kalischmelze Homobrenzcatechin, Protocatechusäure, $C_6H_3(COOH)_{[4]}(OH)_{[1]}(OH)_{[3]}$. Hierdurch ist die Richtigkeit der oben angegebenen Constitutionsformeln dieser beiden Halogenderivate bewiesen. Läfst man trockenes Brom auf wasserfreies Phenolnatrium unter Kühlung und in Gegenwart oder Abwesenheit von Schwefelkohlenstoff einwirken, so entstehen o-Monobromphenol (Siedep. 194 bis 195°) und Tribromphenol (Schmelzp. 91°). Schall und Dralle halten dafür, dafs in den oben erwähnten Disubstitutionsderivaten des p-Kresols die beiden Halogenatome sich in o-Stellung zum Phenolhydroxyl befinden.

E. Nölting und O. Kohn (1) stellten *Nitroso-o-kresol* in folgender Weise dar. Das Phenol wurde in 30 bis 40 Thln. Wasser gelöst, die theoretische Menge Nitrosylsulfat unter Kühlen tropfenweise hinzugefügt, die auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmende theerige Substanz abgehoben, der grauweifse Bodensatz in Ammoniak gelöst, Kohlensäure hindurchgeleitet, das Filtrat in eiskalte verdünnte Schwefelsäure gegossen und der Niederschlag aus Wasser oder Benzol umkrystallisirt. Aus diesem scheidet es sich in hellgrauen Wärzchen, aus jenem in langen, weifsen Nadeln aus. Es löst sich schwer in kaltem, leicht dagegen in siedendem Wasser, in Alkohol, Aether, Chloroform, schwerer in Benzol. Verdünnte Alkalien nehmen es mit rothbrauner Farbe auf. Schmelzen tritt bei 134 bis 135° unter Zersetzung ein. Das *Natriumsalz*, $C_6H_4(CH_3)(NO)(ONa) . 3 H_2O$, durch Zusatz einer alkoholischen Lösung der berechneten Menge Natrium zur ätherischen Lösung des Nitrosokörpers als grüner Niederschlag erhalten, krystallisirt aus Aceton in kurzen braunen Nadeln, die von Wasser und Alkohol leicht aufgenommen werden und beim Erhitzen verpuffen. Das analog dargestellte *Kaliumsalz* (wasserfrei) zeigt die gleichen Eigenschaften. Das in der Kälte aus wässeriger Flüssigkeit gelatinös ausfallende *Silbersalz* verwandelt sich beim Kochen in grauviolette Krystalle.

(1) Ber. 1884, 370.

Die Salze der Schwermetalle sind amorphe, verschieden gefärbte Niederschläge. Bei der Oxydation des Nitroso-o-kresols mit Ferricyankalium entsteht das *Nitro-o-kresol* von Nevile und Winther (1). Salpetersäure von 1,33 spec. Gewicht erzeugt das bei 85 bis 86° schmelzende *Dinitro-o-kresol* von Nölting und v. Salis (2). Bei der Reduction des Nitroso-o-kresols entstand das bei 174 bis 175° schmelzende *Amido-o-kresol*, welches Nölting und Kohn (3) auch durch Reduction der Azoverbindungen des o-Kresols erhielten. Da dasselbe bei der Oxydation Toluchinon ergiebt, so ist in ihm die Amido-, also im Nitrosokörper die Nitrosogruppe zum Hydroxyl in p-Stellung befindlich.

P. Frische (4) berichtete über *nitrirte p-Kresylbenzyläther*. Das dazu verwerthete *Mononitro-p-kresol* vom Schmelzpunkt 33° (5) wurde (neben Dinitro-p-kresol) nach der Methode von Hofmann und v. Miller (6) aus p-Kresol erhalten, das *Dinitro-p-kresol* $C_6H_2[OH_{[1]}, NO_{2[2]}, CH_{3[4]}, NO_{2[6]}]$ aber ferner durch Nitriren dieses Kresols mit einer stärkeren Salpetersäure (1,5 spec. Gewicht) in Eisessig. Von dem dabei in kleiner Menge zugleich entstehenden Mononitroderivat kann das Dinitroproduct durch Destillation mit Wasserdampf befreit, wobei jenes in die Vorlage geht, und sodann aus Alkohol und später Eisessig gereinigt werden. Danach erhält man zunächst *Essigsäure-Dinitro-p-kresol* $C_6H_2[CH_3, (NO_2)_2, OH].2\,C_2H_4O_2$, welches aber schon an der Luft unter Abspaltung der Essigsäure zerfällt. — *Mononitrokresylbenzyläther* $C_6H_3[OCH_2C_6H_{5[1]}, NO_{2[2]}, CH_{3[4]}]$ gewinnt man aus *Mononitrokresolkalium* (durch Hinzufügung von Nitrokresol zu einer wässerigen Lösung von Kaliumcarbonat oder Kali und Umkrystallisiren aus Alkohol in orangerothen Nadeln erhalten) mit der theoretischen Menge Benzylchlorid in alkoholischer Lösung am Rückflufskühler. Nach der Operation wird mit Wasser ausgewaschen und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt, wodurch der Aether in breiten durchsichtigen, bei 54°

(1) JB. f. 1882, 692 (Schmelzpunkt 94 bis 95°). — (2) JB. f. 1881, 564. — (3) Dieser JB. S. 812. — (4) Ann. Chem. **224**, 137 bis 155. — (5) JB. f. 1876, 452. — (6) JB. f. 1878, 562.

schmelzenden, in Benzol, Petroleumäther und Aethyläther leicht löslichen Nadeln erscheint, die sich beim Erhitzen zersetzen. *Dinitrokresylbenzyläther* $C_6H_2[OCH_2C_6H_{5[1]}, NO_{2[2]}, CH_{3[4]}, NO_{2[6]}]$ läßt sich nicht analog dem Mononitroderivat bereiten; man erhält es indeſs durch Zersetzung von Dinitrokresolsilber mit *Benzyljodid* (Schmelzpunkt 24°; aus Benzylchlorid mit Jodkalium) derart, daſs man das Silbersalz mit dem Jodid zusammenreibt, die teigige Masse auf dem Wasserbad bis zur Orangefärbung (aus Dunkelroth) erwärmt, mit Alkohol sodann auszieht und endlich die erhaltenen Krystalle aus letzterem mehrfach umkrystallisirt. Der Dinitrokresylbenzyläther zeigt weiſslichgelbe, bei 109° schmelzende Blättchen, die am Tageslicht nach längerem Stehen unter Braunfärbung sich zersetzen. — Mit dem obigen Nitrokresylbenzyläther isomer ist der aus p-Nitrobenzylchlorid und Kresolkalium dargestellte *Kresyl-p-mononitrobenzyläther* $CH_{3[4]}-C_6H_{4[1]}-OCH_2C_6H_4-NO_{2[4]}$, dessen Bereitung durch 5stündiges Erhitzen der Ingredienzien mit Alkohol geschah. Später laugt man mit Wasser aus und krystallisirt aus Alkohol um, wodurch man die neue Verbindung in gelblichweiſsen Blättchen vom Schmelzpunkt 91° erhält. Bringt man in gleicher Weise das p-Nitrobenzylchlorid mit Nitrokresolkalium zusammen, so entsteht *Mononitrokresylnitrobenzyläther*, $C_6H_3[_{[1]}OCH_2C_6H_4NO_{2[4]}, NO_{2[2]}, CH_{3[4]}]$, welches nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig in weiſsen seideglänzenden, bei 168° schmelzenden Nadeln erscheint, die in Aether, Alkohol sowie Petroleumäther schwierig, in Benzol leicht löslich sind. *Dinitrokresylnitrobenzyläther*, $C_6H_2[_{[1]}OCH_2C_6H_4NO_{2[4]}, NO_{2[2]}, CH_{3[4]}, NO_{2[6]}]$ muſs mittelst Nitrobenzyljodid aus Dinitrokresolsilber analog dem oben beschriebenen Dinitrokresylbenzyläther bereitet werden; nach wiederholtem Umkrystallisiren schmilzt der neue Körper bei 186,5°. Die gleiche Substanz entsteht auch als Nebenproduct bei der Nitrirung des obigen Mononitrokresylbenzyläthers und zwar neben denjenigen Producten, welche bei der Nitrirung des Benzyl-p-kresyläthers (1) entstehen. Hingegen bildet er das Haupt-

(1) JB. f. 1881, 528.

product bei der Nitrirung des Mononitrokresylnitrobenzyläthers; auch erscheint er neben p-Nitrobenzylnitrat (1) im Nitrirungsproduct des Kresylnitrobenzyläthers. — Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak (bei 180 bis 200°) auf Mononitrokresylbenzyläther treten Spuren von Nitro-p-toluidin und Benzylalkohol auf; Dinitrokresylbenzyläther giebt damit die gleichen Producte, aber in reichlicher Menge und schon bei 100°; Dinitrokresylnitrobenzyläther wird dadurch schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei 80 bis 100° zu *Dinitrotoluidin* (Schmelzpunkt 92°) und Nitrobenzylalkohol verseift. — Alkoholisches Kali scheint die obigen Aether nicht in gleicher Weise zu zersetzen.

A. Maassen (2) stellte in der von Wallach (3) zur Gewinnung Seines Amidokresols, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(OH)_{[3]}(NH_2)_{[4]}$, befolgten Weise aus dem Nitrotoluidin, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(NO_2)_{[3]}(NH_2)_{[4]}$, das *Amidokresol*, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(NH_2)_{[3]}(OH)_{[4]}$, von Knecht (4) dar, dessen Schmelzpunkt Er, je nach der Art der Darstellung und Reinigung, zu 136 bis zu 148 bis 150° fand. Kocht man dasselbe nur sehr kurze Zeit mit Essigsäureanhydrid, so entsteht ein *Monoacetylamidokresol*, welches beim Erkalten sofort erstarrt, in Alkalilaugen löslich ist und daraus durch Säuren gefällt wird. Nach dem Umkrystallisiren aus wässerigem Alkohol schmilzt es bei 177 bis 178°. Die Acetylgruppe steht im Amidorest. Wirkt dagegen das Essigsäureanhydrid in der Siedehitze 2 bis 3 Stunden ein, so entsteht ein sehr schwer krystallisirendes dunkelgelbes Oel, welches bei gelindem Erwärmen mit verdünnter Natronlauge obiges Monoacetylderivat ergiebt. Durch öfteres Hinzufügen von Alkohol zu dem Oele oder auch durch mehrwöchentliches Stehenlassen desselben über Natronkalk im Vacuum resultiren Krystalle, die nach dem Umkrystallisiren bei 128 bis 129° schmelzen und ein *Diacetylamidokresol* vorstellen. — Das bei 159 bis 161° schmelzende Amidokresol von Wallach (3) lieferte bei 2 bis 3stündigem Kochen mit Essig-

(1) JB. f. 1881, 523. — (2) Ber. 1884, 608. — (3) JB. f. 1882, 689. — (4) Daselbst, 698.

säureanhydrid ein Oel, welches Krystalle des *Diacetylamidokresols* vom Schmelzpunkte 137 bis 138° ergab. Aus diesem resultirte durch Behandlung mit Alkali und Ausfällen mit Säure das von Wallach (a. a. O.) beschriebene *Monoacetylamidokresol* vom Schmelzpunkte 224 bis 225°. — Das durch Verseifen des bei 178° schmelzenden Amidokresols durch viertelstündiges Kochen mit 10 Thln. 25 procentiger Salzsäure, Zerlegen des entstandenen salzs. Amidokresols mit Kaliumdicarbonat und Sublimiren in reinem Zustande erhaltene Amidokresol (1) von Knecht (a. a. O.) schmilzt bei 144,5°.

H. Auer (2) machte Mittheilungen über *Aethylphenol*, $C_6H_4(C_2H_5, OH)$, welches Er durch Erhitzen gleicher Moleküle Phenol und Alkohol mit 2 Thln. käuflichen Chlorzinks am Rückflufskühler bis auf 181° erhielt. Es wurde in Wasser gegossen, das mit etwas Aether verdünnte Oel abgezogen, nach Vertreiben des Aethers destillirt, das Uebergegangene mit überschüssiger verdünnter Kalilauge durchgeschüttelt, das Filtrat mit Säure gefällt, das Ausgeschiedene rectificirt. Der bei 191 bis 215° übergehende Theil scheint identisch zu sein mit dem flüssigen *(β)-Aethylphenol* aus (β-)Aethylbenzolsulfosäure von Beilstein und Kuhlberg (3). Es ist eine ölige farblose Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,049 bei 14°, die sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löst und in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid eine schmutzig grünliche Färbung ergiebt. Der in Kalilauge unlösliche Theil des Reactionsproductes siedete von 195 bis 220° und erwies sich als der *Aethyläther* jenes Aethylphenols *(Aethylphenetol)*. Derselbe bildet eine farblose, aromatisch riechende, in Wasser nicht, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,986 bei 14°. *Aethylphenolphtaleïn* entsteht, wenn äquivalente Mengen Aethylphenol und Phtalsäureanhydrid mit Chlorzink 1½ Stunde auf 115 bis 120° erhitzt werden. Alkalien nehmen die Schmelzen mit Fuchsinfarbe auf, Säuren fällen daraus dunkle Flocken. Zieht man diese mit Aether und den Verdunstungsrückstand des letzteren mit

(1) JB. f. 1882, 690. — (2) Ber. 1884, 669. — (3) JB. f. 1870, 554.

Ammoniak aus, so ergiebt das Filtrat mit Säuren ein röthlichgraues krystallinisches Pulver, welches noch 1 Mol. Wasser enthält, das Phtaleïn des Aethylphenols. Das wasserfreie Phtaleïn, $C_{22}H_{18}O_4$, erhält man durch Trocknen dieses Körpers bei 100°. Die Verbindung löst sich nicht in Wasser, leicht in Aether und Alkohol, ergiebt mit Alkalien eine violettrothe Lösung und verkohlt bei 139°. Mit Ammoniak liefert es eine anscheinend viel unbeständigere Verbindung als Phenolphtaleïn. — Ersetzt man den Aethyl- durch käuflichen *Methylalkohol* und verfährt sonst in der obigen Weise, so bleibt die Temperatur bei 169° constant. Der in verdünnter Kalilauge lösliche Theil des Reactionsproductes ist Phenol, der unlösliche (etwa 10 Proc.) *Anisol.*

G. Errera (1) stellte gleichfalls (2) Versuche über die Bildung von *Aethylphenol* aus molekularen Mengen Phenol und Alkohol mit Chlorzink (4 Thln.) an. Bei Luftdruck stieg die Temperatur nicht über 168°, unter einem Ueberdruck von etwa 40 cm Quecksilber dagegen bis auf 181°. Wurde im letzteren Falle die Chlorzinkmenge auf 6 Thl. erhöht, so erreichte die Mischung die Maximaltemperatur von 191°. Die Ausbeute an Aethylphenol und seinem Aether nahm mit der Temperatur zu. Ein Theil des aus dem mit Wasser und Salzsäure gewaschenen Reactionsproducte durch Kalilauge aufgenommenen, sodann mit Säuren gefällten Aethylphenols siedete bei 207 bis 211° und ergab ein bei 223 bis 226° siedendes *Acetylderivat*, $C_6H_4(C_2H_5)OC_2H_3O$. Die von 204 bis 207° und von 211 bis 215° kochenden Antheile wurden in den bei etwa 200° siedenden *Aethyläther (Aethylphenetol)* übergeführt, welcher bei der Oxydation mit übermangans. Kalium neben niedriger schmelzenden Säuren vorwiegend *Aethyl-p-oxybenzoësäure* (Schmelzp. 195°) lieferte. Ferner ergab ein Theil der Fraction 207 bis 211° beim Sulfuriren p-Aethylphenolsulfosäure. Sämmtliche Fractionen enthielten demnach vorwiegend *(α-)p-Aethylphenol* und nicht das *β*-Derivat, wie Auer (2) angab. Der in Alkalilauge unlösliche Theil

(1) Gazz. chim. ital. 14, 484. — (2) Vgl. Auer, diesen JB. : oben.

obiger Reactionsmasse lieferte bei der Rectification, wobei die Temperatur bis zu 280° stieg, eine von 200 bis 210° übergehende Fraction, welche aus dem oben genannten Aethyläther des p-Aethylphenols bestand.

P. Adam (1) erhielt *p-Bromxylenol*, $C_6H_3(OH)(CH_2Br)_2$, durch rasches Eingiefsen von Brom in auf 160° erhitztes *p-Xylenol*. Das mit Ligroïn gewaschene und im Vacuum getrocknete Product stellt weifse, nicht in Wasser, aber in $^1/_2$ Thl. siedendem Alkohol lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 74° vor. Beim Kochen mit viel Wasser giebt der Körper das Brom ab, unter Bildung eines in Wasser löslichen, sich bei der Destillation auch im Vacuum zersetzenden Körpers.

H. Kobek (2) stellte einige Abkömmlinge des *Thymols* dar. Der durch Erhitzen desselben mit Chloroform und Kaliumhydrat entstehende *p-Thymotinaldehyd*, $C_6H_2(CH_3)_{[1]}(OH)_{[3]}(C_3H_7)_{[4]}(CHO)_{[6]}$, krystallisirt in langen, weifsen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 133°, die Natriumdisulfit sehr schwer löst. Das *Anilid* dieses Aldehydes, $C_{10}H_{12}(OH)CHNC_6H_5$, ergiebt sich leicht durch mäfsiges Erwärmen des letzteren mit Anilin. Es bildet schwachgelbe, bei 142° schmelzende Nadeln. Wasser oder verdünnte Säuren spalten es in der Hitze in die Componenten. Der durch Reduction des Aldehydes mit Natriumamalgam sich ergebende *Alkohol* ist ein hellgelbes, amorphes, in allen Lösungsmitteln aufser Wasser sehr leicht lösliches Pulver. Beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren tritt Verharzung ein. Der zwischen 130 und 140° schmelzende Körper löst sich unzersetzt in concentrirter Schwefelsäure mit schön dunkelrother Farbe. *Methyl-p-thymotinaldehyd*, $C_6H_2(CH_3, OCH_3, C_3H_7, CHO)$, ist ein hellgelbes, bei 278° siedendes Oel; sein *Anilid* bildet helle, durchsichtige, bei 80° schmelzende Blättchen. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert der Aldehyd eine in langen, weifsen, seideglänzenden Nadeln krystallisirende *Säure (Methyl-p-thymotinsäure)* vom Schmelzpunkt 137°, von welcher auch einige *Salze* beschrieben wurden. Alle Versuche, die Säure zu

(1) Bull. soc. chim. [2] 41, 283. — (2) Chem. Centr. 1884, 871 (Ausz.).

entmethyliren, schlugen fehl. — *p-Thymotinsäure* entsteht, wenn man eine Mischung von Thymol, Natriumhydrat und Tetrachlorkohlenstoff 8 bis 10 Tage auf 100° erhitzt. Die Säure krystallisirt in breiten weifsen, bei 157° schmelzenden Nadeln. Mit Eisenchlorid ergiebt sie keine Färbung. Auch einige ihrer *Salze* wurden dargestellt und beschrieben. Mittelst Jodmethyl läfst sich die Säure leicht in die oben beschriebene Methyl-p-thymotinsäure überführen. — Destillirt man das Product der Reaction von Thymol, Chloroform und Kaliumhydrat nach dem Ansäuern mit Wasserdampf, so geht neben Thymol eine allmählich erstarrende Substanz über, die nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 79 bis 80° schmilzt und in verdünnt-alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine schön dunkelrothe Färbung ergiebt. Kobek hält sie für einen *Thymotindialdehyd*, in welchem die Hydroxyl- zur einen Aldehydgruppe in o-Stellung sich befindet. — Beim Erhitzen des *p-Thymotinaldehyds* mit wasserfreiem essigs. Natrium und Acetanhydrid entsteht *Thymoacrylsäure* vom Schmelzpunkt 280°. *Methyl-p-thymotinaldehyd* ergiebt bei gleicher Behandlung *Methylthymoacrylsäure*, welche kleine gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 140 bis 142° vorstellt.

Poleck und Lustig (1) berichteten über *Carvacrol*, $C_{10}H_{14}O$, von welchem Lustig einige neue Derivate darstellte. Die reine *Natriumverbindung* ergiebt sich durch Einwirkung von Natrium auf die Lösung des Phenols in 4 bis 5 Thln. Ligroin als weifses amorphes Pulver, welches begierig Wasser und Kohlensäure anzieht. Beim längeren Erhitzen mit der entsprechenden Menge Jodäthyl auf 100° entsteht daraus der *Aethyläther*, ein dünnflüssiges, bei 235° siedendes Oel, das leichter als Wasser ist. Mit Acetyl- und Benzoylchlorid entstehen der *Essigsäure-* und *Benzoësäureäther*, welche durch Alkalien verseifbare, dickflüssige, in Wasser zu Boden sinkende Oele bilden. Das Carvacrol liefert mit einer wässerigen Lösung von Kaliumhydrat und Chloroform einen aldehydartigen öligen Körper $C_{10}H_{12}$

(1) Chem. Centr. 1884, 787 (Ausz.).

(OH)CHO, der schon beim Stehen an der Luft, in größerer Menge bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln die dem *Aldehyde* entsprechende *Säure* $C_{10}H_{12}(OH)COOH$ ergiebt. Diese krystallisirt in feinen, seideglänzenden, in kaltem Wasser kaum, in heißem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslichen Nadeln vom Schmelzpunkt 80°. Sie ist sublimirbar und geht mit Wasserdampf über. Mit alkoholischer Eisenchloridlösung ergiebt sie eine grüne Färbung. Obiger Aldehyd erzeugt mit Hydroxylamin ein *Acetoxim*, das in kurzen, feinen, schwer in Alkohol, leichter in Aether löslichen Nadeln krystallisirt.

K. Auwers (1) machte ausführliche Mittheilungen über *Pseudocumenol*, $C_6H_2(CH_3)_3OH$ [1, 3, 4, 6] (2), welches Er durch die Diazoverbindung aus Pseudocumidin darstellte. Das durch Destillation gereinigte Phenol schmolz bei 73° und siedete bei 232°. Erhitzt man 1 Thl. ψ-Cumenol und 1 Thl. Aetznatron in etwa 50 Thl. Wasser mit 1 Thl. allmählich zuzusetzenden Chloroforms 3 bis 4 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluß, säuert mit Salzsäure an und destillirt mit Wasserdampf, so geht ein theilweise erstarrendes Oel über. Der in verdünnter Alkalilauge lösliche Theil desselben wurde nach dem Fällen durch Salzsäure aus Alkohol umkrystallisirt. Dabei blieb ψ-Cumenol gelöst und es schied sich *Trimethyl-o-oxybenzaldehyd*, $C_6H(CH_3)_3CHO(OH)$ [1, 3, 4; 5; 6], in hellgelben, bei 105 bis 106° schmelzenden Nadeln aus, welche nicht in kaltem Wasser, mäßig in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether, Chloroform und Eisessig löslich waren. Dieselben sublimiren unzersetzt und zeigen alle für die o-Oxyaldehyde charakteristischen Eigenschaften. Der in Alkali unlösliche Theil jenes Oeles krystallisirt sehr leicht. Die aus Alkohol sich ergebenden glänzenden Prismen und Tafeln vom Schmelzpunkt 98 bis 99° lösten sich nicht in kaltem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig und hatten eine der Formel $C_{10}H_{12}Cl_2O$ entsprechende Zusammensetzung. Die Constitution des Körpers bleibt noch zu ermitteln. Bei 100° wirken Alkalien und concentrirte Säuren nicht auf ihn ein; in

(1) Ber. 1884, 2976; vgl. diesen JB. S. 802. — (2) JB. f. 1878, 583, 855.

höherer Temperatur erfolgt Verharzung unter Auftreten von Phenolgeruch. Wird ψ-Cumenol in 6 Thle. gut gekühlter reiner oder mit Essigsäure verdünnter rother rauchender Salpetersäure nach und nach eingetragen, sodann in Wasser gegossen, die abgeschiedene gelbweifse Masse nach dem Abpressen mit Alkohol oder Aether gewaschen und aus kaltem Aether umkrystallisirt, so ergiebt sich in schönen, glänzenden, rhombischen Tafeln und Prismen vom Schmelzpunkt 84° (unter Zersetzung) *m-Mononitropseudocumenol-Salpetersäureäther*, $C_6H(CH_3)_3(NO_2)ONO_2$ $_{[1, 3, 4; 2; 6]}$. Derselbe ist nicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, Aether und Eisessig, sehr leicht in Chloroform löslich. Von kalten wässerigen Alkalien wird er unter Zersetzung gelöst. Wasser zersetzt ihn bereits bei 40°, Alkohol und Aether in noch niedrigerer Temperatur. In diesen Fällen wurde salpetrige Säure frei und es entstand ein schmieriges Zersetzungsproduct. Wird eine mit 1 Vol. concentrirter Salzsäure versetzte Lösung des Aethers in Eisessig mit Zinn behandelt, so entsteht das von Liebermann (1) aus Phenylazopseudocumenol erhaltene Oxypseudocumidin — *m-Amidopseudocumenol*, $C_6H(CH_3)_3(NH_2)(OH)$ $_{[1, 3, 4; 2; 6]}$. Concentrirtes alkoholisches Ammoniak (5 bis 10 Thle.) löst obigen Salpetersäureäther unter Wärmeentwicklung und nach kurzer Zeit krystallisirt er in feinen rothen Nadeln heraus. Neutralisirt man jetzt mit Ammoniak, setzt einige Tropfen Salzsäure hinzu und krrystallisirt aus Alkohol um, so resultirt in gelben, gekreuzten oder büschelförmig gruppirten Krystallen vom Schmelzpunkt 110° *Dinitropseudocumenol*, $C_6(CH_3)_3(NO_2)_2(OH)$ $_{[1, 3, 4; 2, 5; 6]}$. Der Körper löst sich nicht in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig, zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser, Alkohol u. s. w. Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt hinaus verpufft derselbe. Wässerige Alkalien lösen ihn unverändert mit tiefrother Farbe. Bei der obigen Darstellung von Pseudocumenol tritt ein schwarzbraunes Harz auf, welches bei der Destillation mit Wasserdampf zurückbleibt. Durch Ausziehen mit Alkohol konnten daraus in geringer Menge

(1) Dieser JB. S. 808.

weiſse Krystalle erhalten werden, die nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig bei 172° schmolzen und *Dipseudocumenol* oder *Hexamethyldiphenol*, $[C_6H(CH_3)_3(OH)]_2$, waren. Alkalien lösen den Körper schwer, Säuren fällen ihn wieder. Derselbe löst sich schwer in kaltem Wasser, ziemlich schwer in Alkohol und Eisessig, leicht in Aether und Chloroform. In besserer Ausbeute wird die Verbindung gewonnen, wenn man ψ-Cumenol (2 Thl.) in Eisessig mit einer concentrirten Eisessiglösung von Kaliumdichromat (1 Thl.) gelinde erwärmt und sodann langsam verdunsten läſst. Erhitzt man sie mit je 2 Aeq. Aetzkali und Jodmethyl in Methylalkohol 6 Stunden auf 100°, so entsteht *Dipseudocumenolmethyläther*, $(C_9H_{10}OCH_3)_2$, welcher aus Alkohol in weiſsen Nadeln vom Schmelzpunkt 124° krystallisirt.

E. Nölting (1) hat die hochsiedenden *Phenole* aus den oberhalb 300° siedenden Antheilen des *Steinkohlentheers* untersucht. Der oberhalb 300° siedende Theil der Rohphenole wurde in Natronlauge gelöst, diese Lösung behufs der Entfernung von Kohlenwasserstoffen mit Aether und leichten Theerölen geschüttelt, sodann mit Säure ausgefällt. Das so erhaltene getrocknete Phenolgemisch ergab bei der Destillation im Vacuum ein farbloses Oel, das bei der Destillation mit Zinkstaub ein Gemisch von flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen lieferte. Letztere bildeten bei der Oxydation Anthrachinon und Phenanthrenchinon, woraus folgt, daſs im Theere Phenole der *Anthracen*- und *Phenanthrenreihe* vorkommen.

F. Grosso (2) bestimmte die Löslichkeit des α- und β-*Naphtols* in verschiedenen Solventien, wie Aceton, Aether, Methylalkohol, Aethylalkohol von 85 und 98 Proc., Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Petroleumäther vom Siedepunkt 60 bis 74° und Wasser, bei gewöhnlichem Drucke und zwar, so weit möglich, bei circa + 9°, 56° und 100°. — Das α-Naphtol ist viel leichter löslich als das β-Naphtol. Weiter prüfte Derselbe das Verhalten der Naphtole gegen einige Reagentien. Ferricyankalium

(1) Ber. 1884, 386; Bull. soc. chim. [2] 42, 500. — (2) Rev. chim. med. farm. 2, 489.

giebt in alkalischer wässeriger Lösung mit β-Naphtol keine, mit dem α-Naphtol eine schöne violette Färbung. Dieses Verhalten kann zum directen Nachweis des *α-Naphtols* im *Urin* dienen.

M. Ilinski (1) studirte die Einwirkung von Ammoniak auf *Nitrosonaphtole*. — *Nitroso-β-naphtol* reagirt schon bei kurzem Aufkochen, quantitativ aber erst bei 10 bis 15 Minuten währendem Erhitzen mit wässerigem Ammoniak in geschlossenem Rohre auf dem Wasserbade. Giefst man danach in verdünnte Salzsäure und fällt das Filtrat mit Ammoniak, so ergeben sich feine, schmutzig grüne Nädelchen, welche in fast allen Lösungsmitteln in der Hitze löslich sind, sich daraus aber beim Erkalten wieder ausscheiden. Am leichtesten nimmt sie Alkohol, Wasser dagegen selbst in der Hitze nur schwer auf. Der aus verdünntem Alkohol wieder umkrystallisirte Körper bildet feine, prismatische, dunkelgrüne Nadeln vom Schmelzpunkt 150 bis 152°. Verdünnte Säuren lösen ihn leicht; Ammoniak und verdünnte Kali- oder Natronlauge fällen ihn unverändert wieder aus. Erwärmt man die Verbindung mit starken Aetzlaugen, so entsteht zuerst eine purpurrothe Lösung, sodann fallen unter Ammoniakentbindung grüne, metallglänzende Blättchen aus, welche sich darauf in gelbe, seideglänzende Nadeln von Nitroso-β-naphtol verwandeln. Der Körper vom Schmelzpunkt 150 bis 152° könnte *Nitrosoamidonaphtalin*, $C_{10}H_6(NO)NH_2$, sein. — *β-Nitroso-α-naphtol* reagirt in gleicher Weise, aber erst in höherer Temperatur mit Ammoniak. — Alkoholische Kalilösung wirkt auf die genannten beiden Nitrosonaphtole schon bei 100° unter Bildung von Salzen amorpher, ziegel- bis violettrother *Säuren* ein. Es wird dabei die Nitrosogruppe zu Ammoniak reducirt.

Derselbe (2) machte weitere Mittheilungen über die *Nitrosonaphtole* und einige ihrer Derivate. — Er verbesserte die Darstellung des *α-Nitroso-β-naphtols* nach Stenhouse und Groves (3), so dafs die Ausbeute an reinem Producte etwa

(1) Ber. 1884, 391, 2592. — (2) Ber. 1884, 2581. — (3) JB. f. 1877, 579 (hier nur *Nitroso-β-naphtol* genannt).

75 Proc. vom angewandten $\beta$-Naphtol betrug. Die Reinigung des Rohproductes bewirkte Ilinski nicht wie Jene durch Ueberführung in das Baryumsalz, sondern durch Darstellung des Natriumsalzes. Zu dem Zwecke löste Er den Nitrosokörper (50 g) in heifsem Alkohol (1/2 Liter) und versetzte das siedende Filtrat mit alkoholischem Natron. Das in der Kälte abfiltrirte grüne Natriumsalz wurde in etwa 500 ccm Wasser gelöst, Salzsäure bis zur beginnenden Ausscheidung des freien Nitrosokörpers hinzugesetzt, dieser durch Kalilauge wieder in Lösung gebracht, das Filtrat mit Salzsäure gefällt und diese Reinigung wiederholt. Das gewonnene $\alpha$-Nitroso-$\beta$-naphtol bildete feine, reingelbe, wasserhaltige Nadeln. Das erste alkoholische Filtrat vom Natriumsalz scheidet auf Zusatz von 4 bis 5 Vol. Wasser und Salzsäure amorphe blaue Flocken von saurem Charakter ab, welche sich in Alkalien partiell lösen und durch Säuren wieder ausgefällt werden. Das reine $\alpha$-Nitroso-$\beta$-naphtol geht mit Wasserdämpfen leicht und vollständig über, während das unreine gröfstentheils verharzt. Den Schmelzpunkt giebt Ilinski zu 106° an. Das durch Lösen des Nitrosokörpers in kohlens. Kalium und Wasser, Verdampfen zur Trockne und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhaltene *$\alpha$-Nitroso-$\beta$-naphtolkalium*, $C_{10}H_6(NO, OK)$, bildet prachtvolle, grüne, metallglänzende, leicht in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol lösliche und beim Erhitzen verpuffende Blättchen. Das *Natriumsalz*, $C_{10}H_6(NO, ONa)$, wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Aether gereinigt. Es wird von Wasser ziemlich schwer, nicht von Alkohol und verdünnter Natronlauge aufgenommen und verpufft in der Hitze. Das *Ammoniumsalz* (?) scheidet sich aus einer ammoniakalischen Alkohollösung des Nitrosokörpers beim Erkalten, oder aus einer gleichen wässerigen Lösung auf Zusatz von Chlorammonium in grünen, metallglänzenden, in Wasser löslichen Blättchen aus, welche an der Luft verwittern. Kocht man die chlorammoniumhaltige Flüssigkeit sammt dem Niederschlage längere Zeit, so geht dieser in *Nitrosoamidonaphtalin* (1) über. Aether zerlegt das Ammonium-

(1) Dieser JB. S. 1011.

salz in Gegenwart von Chlorammonium unter Aufnahme des gesammten Nitrosonaphtols. Aus einer neutralen wässerigen Lösung des Natriumsalzes fällt ein geringer Ueberschuſs von Silbernitrat in der Wärme das *Silbersalz*, $C_{10}H_6(NO, OAg)$, als rothbraunes, in Wasser und Alkohol unlösliches, bei 130° verpuffendes Pulver. Eine unzureichende Menge salpeters. Silber schlägt eine grüne krystallinische Verbindung nieder. *α-Nitroso-β-naphtolsilberammonium*, $C_{10}H_6(NO, OAg) . C_{10}H_6(NO, ONH_4)$, wird in nicht ganz reinem Zustande aus einer alkoholischen Lösung des α-Nitroso-β-naphtols durch alkoholische, mit wässerigem Ammoniak versetzte Silbernitratlösung in feinen, grünen Nädelchen gefällt. Die Verbindung ist beständig, löst sich nicht in Wasser und Alkohol und wird durch Kalilauge in tiefer eingreifender Weise zersetzt (1). *Saures α-Nitroso-β-naphtolsilber*, $C_{10}H_6(NO, OAg) . C_{10}H_6(NO, OH)$, fällt beim Versetzen einer alkoholischen Lösung des Nitrosonaphtols in der Wärme mit alkoholischer Silbernitratlösung als brauner, nur in feuchtem Zustande in heiſsem Alkohol fast vollständig löslicher Niederschlag aus. Der *Methyläther*, $C_{10}H_6(NO, OCH_3)$, ergiebt sich bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das normale trockene Silbersalz in warmer ätherischer Flüssigkeit; er wird durch Waschen mit verdünnter Natronlauge und Umkrystallisiren aus heiſsem Ligroïn gereinigt. Der so in fast quantitativer Ausbeute, in gelben Nadeln resultirende Körper löst sich leicht in Alkohol, Benzol und Aether, ziemlich leicht in heiſsem Wasser, schwer in kaltem Ligroïn und schmilzt unzersetzt bei 75°. Fällt man ihn aus alkoholischer Lösung durch viel Wasser, setzt wässeriges Ammoniak hinzu und läſst einige Tage stehen, so scheidet sich ein brauner, indifferenter, in Alkohol, Aether und Wasser nicht, dagegen in Benzol löslicher, in der Hitze verpuffender Körper aus, dessen Formel noch festzustellen bleibt. Wässeriges und alkoholisches Ammoniak verharzen den Methyläther in der Hitze. — Um aus dem, bei Behandlung des α-Naphtols in der

(1) Die Nitrosonaphtole entwickeln beim Kochen mit Kalilauge gleichfalls Ammoniak.

für das β-Naphtol angegebenen Weise resultirenden Gemische von α- und *β-Nitroso-α-naphtol (weifses* resp. *gelbes Nitrosonaphtol* von Fuchs) (1) die beiden Isomeren in reinem Zustande zu gewinnen, empfiehlt Ilinski, das Rohproduct einmal aus heifsem Wasser umzukrystallisiren, sodann in heifsem Alkohol zu lösen, heifse alkoholische Kalilauge hinzuzusetzen und so lange in der Wärme zu schütteln, bis der anfangs voluminöse Niederschlag nur mehr aus goldbraunen Schuppen besteht. Das ausgeschiedene β-Nitroso-α-naphtolkalium wird nach einigem Stehen in der Kälte abfiltrirt, aus dem Filtrate das *α-Nitroso-α-naphtol* durch Salzsäure in rauchgelben, bronzeglänzenden Schuppen gefällt. Letzteres schmilzt, in Uebereinstimmung mit der Angabe von Goldschmidt und Schmidt (2), unter Zersetzung bei 190° (vgl. dagegen Fuchs a. a. O.). Es krystallisirt aus Aether-Alkohol in feinen, federartigen Büscheln und geht mit Wasserdämpfen nur spurenweise über. Die wenig beständigen *Salze* desselben werden schon durch Schütteln mit viel Aether theilweise, die mit Metalloxyden auch durch Alkohol zersetzt. Das *Kalium-, Natrium-, Calcium-, Baryum-* und *Magnesiumsalz* sind in Wasser, erstere beide auch in Alkohol leicht löslich. Das Calcium- und das Magnesiumsalz wurden durch Zusammenreiben der Hydrate der Basen unter Wasser mit dem Nitrosonaphtol dargestellt. Die Salze der schweren Metalle sind gelbe bis gelbbraune Niederschläge. Das Ammonium-, Kalium- und Natriumsalz waren nicht isolirbar; aus einer Lösung des ersteren oder des Magnesiumsalzes in Wasser fällt Chlorammonium das freie Nitrosonaphtol. Mit einer neutralen Magnesiumsalzlösung erzeugt salpeters. Silber eine rothbraune Gallerte. Schüttelt man dieselbe mit Kaliumsulfatlösung und fügt neutrale Baryumnitratlösung hinzu, so reifst das ausfallende schwefels. Baryum das *Silbersalz* mit zu Boden. Bei mehrstündigem Stehenlassen desselben mit Jodmethyl in Benzollösung entsteht der *Methyläther*. Man filtrirt, verjagt das Benzol, wäscht den gelben Rückstand mit verdünnter Natronlauge und krystallisirt ihn aus Petroleum-

(1) JB. f. 1875, 446. — (2) Dieser JB. S. 969.

äther um. Der Körper schmilzt bei 98 bis 100°, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w., nicht in Wasser. Concentrirte Schwefelsäure nimmt ihn mit schwach gelber Farbe auf. — Das *β-Nitroso-α-naphtol* (1) liefert ein *Ammoniumsalz*, welches durch Chlorammonium aus seiner wässerigen Lösung gefällt, aber beim Kochen mit der Flüssigkeit, abweichend vom Salze des α-Nitroso-β-naphtols, nicht zersetzt wird. Das *Silberammoniumsalz* stellt braune, in Alkohol und Wasser unlösliche, das *saure Silbersalz* gelbe, in heißem Alkohol lösliche Kryställchen vor. Der *Methyläther* (siehe Fuchs a. a. O.), den Ilinski aus heißem Ligroin umkrystallisirte, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit tief rother Farbe. — Die drei Nitrosonaphtole lösen sich leicht in kohlens. Alkalilösungen und werden durch Kohlensäure wieder ausgefällt. — α-Nitroso-β- und β-Nitroso-α-naphtol liefern in der alkoholischen Lösung mit Kobaltchlorür kobalthaltige, chlorfreie Verbindungen, welche gegen starke Säuren, Alkalien, Oxydations- und Reductionsmittel resistent sind und das Kobalt erst bei der Behandlung mit Schwefelammonium unter Reduction des organischen Restes abgeben. α-Nitroso-α-naphtol reagirt nicht in dieser Weise mit Kobaltchlorür.

L. Wittkampf (2) stellte einige neue *Nitronaphtoläther* dar und untersuchte ihr Verhalten gegen Ammoniak. Die nicht nitrirten Methyl- und Aethyläther erhielt Er im Allgemeinen nach der Methode von Schäffer (3). Behufs Gewinnung von *Mononitro-β-naphtoläthyläther*, $C_{10}H_6(NO_2)OC_2H_5$, wurde *β-Naphtoläthyläther* in Eisessig gelöst, das Doppelte der theoretischen Menge an Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,43 unter Abkühlung allmählich zugesetzt und das mit Wasser ausgefällte Product aus Eisessig umkrystallisirt. Der Körper bildet bei 103 bis 104° schmelzende, lange, gelbe, zu Büscheln vereinte Nadeln, die schwer in Alkohol und Eisessig in der Kälte, leicht in der Wärme und in Aether löslich sind. *β-Naphtolmethyläther* liefert

(1) Vgl. gelbes Nitrosonaphtol von Fuchs: JB. f. 1875, 446. — (2) Ber. 1884, 393. — (3) JB. f. 1869, 486.

in gleicher Weise noch näher zu untersuchende Producte, welche aus Eisessig krystallisiren, ebenso der *α-Naphtoläthyläther*. Bei 8stündigem Erhitzen des *Mononitro-β-naphtoläthyläthers* mit alkoholischem Ammoniak auf 160 bis 170° geht derselbe in ein bei 126 bis 127° schmelzendes *Nitro-β-naphtylamin* über, welches mit dem von Jacobson (1) beschriebenen aus Nitro-β-acetnaphtalid identisch zu sein scheint. Ebenso ist anscheinend das durch Verseifen jenes Aethers mit alkoholischem Kali resultirende Nitronaphtol (Schmelzpunkt 102 bis 103°) mit dem von Jacobson (2) aus jenem Nitro-β-acetnaphtalid erhaltenen identisch.

W. Trzciński (3) untersuchte näher das aus *β-Naphtol* und *Benzaldehyd* entstehende Condensationsproduct (4). Nach dem Umkrystalliren aus Benzol oder Chloroform oder Schwefelkohlenstoff schmilzt es bei 190 bis 191° (uncorr.). Der Körper bildet mikroskopische, rhombische Tafeln, die sich sehr leicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, nicht in Alkohol, Aether und wässeriger oder alkoholischer Kalilauge lösen. Essigsäureanhydrid löst die Verbindung in der Siedehitze unverändert auf und läfst sie beim Erkalten wieder auskrystallisiren. Die Zusammensetzung entspricht, entgegen Baeyer's (5) Angaben, der empirischen Formel $C_{68}H_{46}O_3$. Die durch Einwirkung von Chlor und Brom entstehenden Substitutionsproducte sind sehr unbeständig. Beim Erwärmen des Körpers mit rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade entsteht ein durch Wasser fällbares *Nitroderivat*, $C_{34}H_{17}(NO_2)_7O_2$, welches aus heifser concentrirter Essigsäure umkrystallisirt wurde.

C. Gräbe und Ad. Drews (6) erhalten das *Dinitro-β-naphtol* von Wallach und Wichelhaus (7) leicht in folgender Weise. Man löst 50 g *β-Naphtylamin* in 30 bis 35 ccm Salzsäure vom spec. Gewicht 1,19 und 1 Liter heifsen Wassers, setzt nach dem Abkühlen auf 30 bis 40° ein Gemisch von 100 g concentrirter

(1) JB. f. 1881, 646. — (2) Daselbst, 478 f. — (3) Ber. 1884, 499. — (4) JB. f. 1883, 966. — (5) JB. f. 1872, 892 ($C_{34}H_{26}O_2$). — (6) Ber. 1884, 1170. — (7) JB. f. 1870, 562.

Schwefelsäure und 1 Liter Wasser hinzu, verdünnt auf 3 Liter, versetzt nach der Abkühlung auf etwa 15° mit 25 g salpetrigs. Natrium in wässeriger Lösung und kocht die ganz klar gewordene Flüssigkeit mit 400 ccm Salpetersäure vom Volumgewicht 1,35. Dabei fällt das Dinitro-$\beta$-naphtol aus. Das *Kaliumsalz* desselben, $C_{10}H_5(NO_2)_2OK \cdot 2\,H_2O$, krystallisirt in gelben Nadeln, die bei 100° unter Abgabe des Wassers roth werden. Das dem vorigen sonst ähnelnde *Natriumsalz* ist etwas leichter löslich. Die Salze färben Wolle mit derselben Nuance wie Naphtalingelb. Das *Silbersalz*, $C_{10}H_5(NO_2)_2OAg$ (1), ist noch schwerer als das Kaliumsalz löslich. Bei der Oxydation dieses Dinitro-$\beta$-naphtols mit Kaliumpermanganat oder Salpetersäure entsteht die $\beta$-Nitrophtalsäure (1, 2, 4) (Schmelzpunkt gegen 160°) von O. Miller (2). Daraus folgt, dafs beim Nitriren des $\beta$-Naphtols in jeden der Ringe des Naphtalins eine Nitrogruppe tritt, und zwar die in den Ring ohne Hydroxyl gelangende in $\beta$-Stellung. Das Silbersalz des Dinitro-$\beta$-naphtols ergiebt mit Jodäthyl in geschlossenen Röhren auf 100° erhitzt den *Aethyläther*, $C_{10}H_5(NO_2)_2OC_2H_5$, der bei 138° schmilzt, sich leicht in Alkohol löst und in hellgelben Nadeln krystallisirt. Erhitzt man denselben mit concentrirtem wässerigem Ammoniak auf 140°, so entsteht ein *Dinitro-$\beta$-naphtylamin*, welches in Wasser, Alkohol und Benzol sehr schwer löslich ist und bei 238° schmilzt. Durch Lösen des letzteren in concentrirter Schwefelsäure, Ausfällen mit Wasser, Zusatz von Natriumnitritlösung und Erwärmen mit Alkohol resultirt in ziemlich guter Ausbeute ein in Alkohol leicht lösliches *Dinitronaphtalin*, welches in hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 161,5° krystallisirt. Es enthält seiner Abstammung gemäfs die Nitrogruppen in beiden Kernen und zwar die eine in $\beta$-Stellung.

J. Habermann (3) berichtete Näheres über den *Diäthylalizarinäther* $C_{14}H_6O_2(OC_2H_5)_2$, welchen Schützenberger (4)

(1) JB. f. 1870, 562. — (2) JB. f. 1881, 801. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 89, 755; Monatsh. Chem. 5, 228. — (4) Beilstein's Handb. der organischen Chemie 2, 1785.

durch Erhitzen von Alizarinnatrium mit Jodäthyl auf 120° bereitet hatte. Habermann stellte den Körper durch Erhitzen molekularer Mengen von Alizarin, Aethylkaliumsulfat und Aetzkali auf 160 bis 170° dar. Der gesinterte Röhreninhalt wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, stark mit Wasser verdünnt, mit Aether ausgeschüttelt, der Aetherauszug wiederholt mit schwach alkalischem Wasser gewaschen, sodann verdunstet, der Rückstand entweder in siedendem absolutem Alkohol gelöst und durch Zusatz von Wasser bis zur bleibenden Trübung die Krystallisation eingeleitet, oder in Chloroform gelöst, diese Flüssigkeit nach Zusatz von Aether wiederholt mit schwach alkalischem Wasser ausgeschüttelt, sodann vorsichtig verdunsten lassen. Die in der einen oder der anderen Weise erhaltenen Krystallisationen waren goldgelb bis bräunlichgelb, fast unlöslich in kaltem, etwas löslich in heifsem Wasser, löslicher in starkem Weingeist und Aether, schwer löslich in Petroleumäther, leichter in Benzin, Schwefelkohlenstoff und Amylalkohol, am leichtesten in Chloroform. Concentrirte Salpetersäure, für sich und in Mischung mit Schwefelsäure, löst den Aether, anscheinend unter Veränderung desselben, ebenso conc. Schwefelsäure. Das mit Brom in Chloroformlösung sich ergebende Product zersetzt sich vor dem Schmelzen, während es im Wasserstoffstrom unzersetzt zu sublimiren scheint.

R. Benedikt und P. Julius (1) haben das *α-Diresorcin* (2), dessen Schmelzpunkt Sie zu 310° (unzersetzt) fanden, näher untersucht. Durch Kochen desselben mit Acetanhydrid und essigs. Natrium, Eingiefsen in Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol resultirt *Acetyldiresorcin*, $C_{12}H_6(OC_2H_3O)_4$, in glänzenden, bei 152° schmelzenden Prismen. *Hexanitrodiresorcin*, $C_{12}(NO_2)_6(OH)_4$, entsteht beim Lösen des Diresorcins in wenig rother rauchender Salpetersäure in der Wärme. Man mäfsigt die heftige Reaction durch Kühlen und setzt Salpetersäure in kleinen Partien zu, so lange noch eine Einwirkung erfolgt. Die

(1) Monatsh. Chem. 5, 177; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 89, 662. — (2) JB. f. 1879, 527; f. 1880, 678.

erstarrte Masse wird abgesaugt, in wenig kaltem Wasser gelöst, mit starker Salzsäure ausgefällt, in Chloroform und ganz wenig absolutem Alkohol gelöst, und letzteres abdestillirt. Es ergiebt sich so das Nitroproduct in gelben, glänzenden, in Wasser sehr leicht löslichen Krystallen, welche bei etwa 230° verpuffen, ohne vorher zu schmelzen. Eine, auf 4 Liter verdünnte Lösung von 20 g Diresorcin in Kalilauge läfst auf Zusatz einer Lösung von 110 g Brom in 1 Liter rauchender Salzsäure *Dekabromdiresorcin (Hexabromdiresorcinbrom)*, $C_{12}Br_6(OBr)_4$, ausfallen, welches aus Chloroform in schönen Krystallen erscheint. Bei 170° beginnt es Brom abzugeben, bei 185° gehen etwa 4 Atome davon fort, ohne dafs Schmelzen erfolgt. Der Rückstand ist unlöslich in Aether, Alkohol, Eisessig, Benzol, Chloroform, Nitrobenzol, heifsen verdünnten Alkalilaugen und concentrirter Schwefelsäure. Kochende Salpetersäure greift ihn sehr langsam an, während Reductionsmittel ohne Einwirkung bleiben. Erhitzt man denselben weiter, so entweicht abermals Brom und es tritt bei 200 bis 210° Schwärzung ein. Beim Erwärmen mit schwefliger Säure ergiebt das Dekabromderivat *Hexabromdiresorcin* (1). — Die Bildung des *Diresorcinphtaleïns* (2) erfolgt nach Denselben gemäfs der Gleichung $C_{12}H_{10}O_4 + C_8H_4O_3 = H_2O + C_{20}H_{12}O_6$ und kommt jenem Körper die Formel $C\equiv[-C_6H_2(OH)_2-C_6H_2(OH)_2-, -C_6H_4CO-O-] = C_{20}H_{12}O_6$ zu, wonach Link's (2) Angaben zu berichtigen sind. Zur Darstellung des Phtaleïns erhitzten Benedikt und Julius 10 Thle. bei 120° getrockneten Diresorcins (1 Mol.) mit 6,8 Thln. Phtalsäureanhydrid (1 Mol.) und 20 Thln. concentrirter Schwefelsäure 2 Stunden auf 120° und verfuhren im Uebrigen wie Link. Der Körper krystallisirt mit 3½ Mol. Wasser. Wendet man auf 1 Mol. Phtalsäureanhydrid 2 Mol. Diresorcin an, so hinterbleibt beim Auskochen der Schmelze mit Wasser das sogenannte *unlösliche Diresorcinphtaleïn*. Letzteres entsteht aus dem löslichen Phtaleïn (5 g) durch Erhitzen mit wasserfreiem Diresorcin (2,61 g) und Schwefelsäure (10 g) auf 130°. — Der lösliche Körper (2 g) ergiebt, in Eis-

(1) JB. f. 1880, 644. — (2) JB. f. 1880, 678.

essig (10 ccm) gelöst, mit einer Lösung von Brom (6 g) in Eisessig (5 ccm) nach einiger Zeit gelbe Krystalle, die von allen Lösungsmitteln sehr, von Alkalilaugen aber mit schön blauer Farbe aufgenommen werden und 44,24 Proc. Brom enthalten. Das *Acetyldiresorcinphtaleïn* liefs sich nur als harzige, amorphe Masse erhalten. Dem *Diresorcinphtalin* (1) kommt der Schmelzpunkt 235° und die Formel $C_{20}H_{14}O_6$ zu. Es krystallisirt mit 2 Mol. Wasser. — Das sogenannte unlösliche Diresorcinphtaleïn wurde aus Alkohol als weifses schweres Pulver erhalten. Es bräunt sich bei 240° unter beginnender Zersetzung und liefert mit concentrirter Kalilauge eine blaue Lösung, welche beim Verdünnen farblos und darauf beim Kochen intensiv violett, beim Erkalten wieder farblos wird. Salzsäure fällt einen amorphen carmoisinrothen Niederschlag, der auf Zusatz von mehr Salzsäure braun wird. Verdünnte Kalilauge löst ihn mit intensiver, violetter Farbe. Benedikt und Julius halten diese Verbindung für das *Anhydrid*, $C_{32}H_{20}O_9$, eines *Phtaleïns*.

E. Ostermayer und J. Rosenheck (2) beschrieben einige Derivate der *Dinaphtole*. *α-Dinaphtoldiäthyläther*, $(C_{10}H_6OC_2H_{5[\alpha]})_2$, entsteht, wenn man eine Lösung von α-Dinaphtol in der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge und absolutem Alkohol mit etwas mehr als 2 Mol. Jodäthyl einige Stunden kocht. Der in der Kälte abfiltrirte Niederschlag wird mit heifsem Wasser gut gewaschen und aus einem Gemisch gleicher Vol. Alkohol und Benzol umkrystallisirt, wonach er perlmutterglänzende, bei 211° schmelzende Blätter bildet. Der Aether ist nicht in Wasser, fast nicht in kaltem, schwer in heifsem Alkohol und in Aether, leicht in Benzol löslich. — Der in analoger Weise bereitete und gleiche Eigenschaften zeigende *α-Dinaphtoldimethyläther*, $(C_{10}H_6OCH_{3[\alpha]})_2$, bildet tafelförmige, bei 251° schmelzende Krystalle. — Der ebenso erhaltene *β-Dinaphtoldimethyläther* zeigt dieselben allgemeinen Eigenschaften und schmilzt bei 190°. — *β-Dinaphtoldiäthyläther* bleibt bei seiner Darstellung in dem

(1) JB. f. 1880, 679. — (2) Ber. 1884, 2453; Chem. Versuchsst. Mitthl. von Schmidt, Wiesbaden 1883/84, 147.

Alkohol gelöst. Der Verdampfrückstand des letzteren ergab nach dem Waschen mit heißem Wasser beim Umkrystallisiren aus einer kleinen Menge eines Gemisches von Alkohol und Benzol den Aether in kugelig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 90°. — α- und *β-Dinaphtolkalium-* und *-natrium* ließen sich beim Verdampfen der Lösungen der Dinaphtole in wässerigen und alkoholischen Alkalilaugen nicht, resp. nicht in reinem Zustande gewinnen.

J. Remsen (1) gelangte nach einer vorläufigen Mittheilung zu einer neuen Classe von Körpern, welche den *Phtaleïnen* analog sind, durch Erhitzen von *o-Monosulfobenzoësäure* mit *Phenolen*. Die Körper erhalten den Namen *Sulfophtaleïne* (2). Sie zeigen in alkalischer Lösung dieselbe Fluorescenz wie Fluoresceïn. *o-Monosulfobenzoësäureïmid*, $C_6H_4$=[-CO-NH-$SO_2$-], reagirt in gleicher Weise auf Phenole, ebenso *Mononitro-o-sulfobenzoësäure*, $C_6H_3$≡[-COOH, -$SO_3H_{[2]}$, -$NO_{2[4]}$] und *Monobrom-o-sulfobenzoësäure*, $C_6H_3$≡[-COOH, -$SO_3H_{[2]}$, -$Br_{[4]}$].

G. Lunge und R. Burckhardt (3) stellten *Fluoresceïne* der *Maleïnsäure* dar. Durch zweistündiges Zusammenschmelzen von *Maleïnsäureanhydrid* (1 Mol.) mit *Resorcin* (2 Mol.) bei 150°, Auskochen der Schmelze mit viel Wasser und Erkaltenlassen der Lösung ergaben sich gelbrothe Flocken, welche nach dem Trocknen bei 100° sich oberhalb 240° zersetzten, ohne zu schmelzen, und nach dem Umkrystallisiren aus Aether-Alkohol die Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_6$ = C≡[-$C_6H_3$(OH)-O-$C_6H_3$(OH)-, -$C_2H_2CO_2$-] . $H_2O$ eines 1 Mol. Krystallwasser enthaltenden *Maleïnsäureresorcinfluoresceïns* zeigten. Der Körper wird von Wasser ziemlich schwer, von den meisten anderen indifferenten Lösungsmitteln leichter aufgenommen. Die Lösung in Natronlauge oder Ammoniak besitzt eine prachtvoll fuchsinrothe Farbe mit stark grüner Fluorescenz. Ein *Bleisalz*, $C_{16}H_8O_5Pb$, entsteht auf Zusatz von essigs. Blei als rothbrauner Niederschlag.

(1) Am. Chem. J. 6, 180. — (2) Nicht „Thiophtaleïne“, vgl. Gräbe und Zschokke, in der Abhandlung : „Ueber Thiophtalsäureanhydrid“, dieser JB. : aromatische Säuren. — (3) Ber. 1884, 1598.

Aus demselben läfst sich mit Hülfe von Schwefelwasserstoff weder das Fluoresceïn regeneriren, noch auch das zugehörige *Fluorescein* gewinnen. Auch das *Baryumsalz* ist amorph. Mit Silbernitrat zersetzt sich das Fluoresceïn. Thonerdesalze geben einen rosarothen, Ferrisalze einen braunrothen Lack. Eine Lösung vom Brom in Eisessig erzeugt ein durch Wasser fällbares Product. — Mit *α-Naphtol* ergiebt Maleïnsäureanhydrid (nur in Gegenwart eines Condensationsmittels wie Chlorzink oder Schwefelsäure) einen in Wasser löslichen Körper, dessen ammoniakalische Lösung schön fuchsinroth mit starker gelbrother Fluorescenz gefärbt ist. — *β-Naphtol* und *Orcin* liefern unter gleichen Umständen Fluoresceïne, welche in den braunen alkalischen Lösungen grünblau resp. moosgrün fluoresciren. — *Fumarsäure* wirkt auf *Phenole* nur in Gegenwart von Condensationsmitteln ein, wobei die Reaction leicht zu weit geht. Unter Anwendung von Schwefelsäure scheinen schwefelhaltige Producte zu entstehen.

E. Hjelt (1) gewann das *hydratische Fluoresceïn* der *Brenzweinsäure*, $C_{17}H_{16}O_6$, — *hydratisches Pyrotartrylfluoresceïn* — durch Erhitzen der Säure (5 Thle.) mit Resorcin (9 Thln.) und Schwefelsäure (18 Thln.) auf etwa 150°. Der Auszug der Schmelze mit verdünnter Salzsäure liefs bei genauer Neutralisation mit Ammoniak den *Farbstoff* als braunrothes Pulver ausfallen, das aus Alkohol umkrystallisirt werden konnte. Die alkalischen Lösungen des Körpers sind in concentrirtem Zustande roth und zeigen in verdünntem schöne gelbgrüne Fluorescenz. Die Lösung des Farbstoffes in Ammoniak läfst auf Kupfersulfatzusatz einen braunen Niederschlag von *basischem Kupfersalz* ausfallen. Die salzsauren Lösungen ergeben mit Bromwasser eine rothe flockige Fällung von *Pyrotartryleosin*, $C_{17}H_{12}Br_4O_6$, — *Tetrabrompyrotartrylfluoresceïn* —, dessen verdünnte alkalische Lösungen rein rosa gefärbt sind und schwach fluoresciren. Das *basische Kupfersalz* ist rothbraun. — A. Sundell untersuchte die Spectren

(1) Ber. 1884, 1280.

der verdünnten alkalischen Lösungen dieses Fluoresceïns und Eosins.

E. Ackermann (1) stellte einige *Salze* und *Aether* von Derivaten des *Aurins* und der *Rosolsäure* dar. Aus einer Lösung des Ammoniaksalzes des Aurins fällte Silbernitrat kein einheitliches Silbersalz. Das erhaltene war ein in Wasser unlösliches, braunrothes, krystallinisches Pulver. Durch möglichst vollständiges Neutralisiren des Aurins mit Kalilauge und Eindampfen ergab sich ein *Kaliumsalz* mit 17,1 Proc. Kalium als prachtvoll farbenschillernde, in gepulvertem Zustande braunrothe, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse. Eine ammoniakalische Aurinlösung läfst auf Zusatz von essigs. Blei ein rothbraunes, in Wasser unlösliches, *basisches Bleisalz*, 2 $(C_{19}H_{12}O_3)Pb . PbO$, ausfallen. — *Tetranitroaurin*, $C_{19}H_{10}(NO_2)_4O_3$, entsteht bei allmählichem Eintragen von Aurin in 4 Thle. gekühlter Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,51. Durch Eingiefsen der dunkelrothen Lösung in Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol resultirt es in bräunlichgelben mikroskopischen Nadeln, die bei vorsichtigem Erhitzen gegen 140° schmelzen, sonst verpuffen. Es ist fast unlöslich in Wasser, Benzol, Chloroform und Aether, leicht löslich in Alkohol. Alkali- und Alkalicarbonatlösungen nehmen es mit dunkelrother Farbe auf. Das *Baryumsalz*, $C_{19}H_8(NO_2)_4O_3Ba$, ergiebt sich als braunrother Niederschlag durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung des Tetranitroaurins mit Chlorbaryum. Nach dem Trocknen bei 150° stellt es ein schwarzes, grünlich metallglänzendes Pulver vor. Das *Silbersalz*, $C_{19}H_8(NO_2)_4O_3Ag_2$, wird durch Versetzen der Lösung des Ammoniaksalzes mit salpeters. Silber als schwarzbrauner, sich beim Auswaschen etwas zersetzender Niederschlag gewonnen, der in der Hitze verpufft. Beim Erhitzen mit Jodäthyl auf 100° liefert das Salz den *Aethyläther*, $C_{19}H_8(NO_2)_4O_3(C_2H_5)_2$, welcher aus Alkohol in hellgelben, gegen 105° schmelzenden Krystallen erscheint, sich leicht in Benzol und Alkohol, nicht in Wasser und kohlens. Alkalien löst. — *Tetrabromaurinsilber*, $C_{19}H_8Br_4O_3Ag_2$, ist ein dunkel-

(1) Ber. 1884, 1624.

violetter, trocken grün metallglänzender, in Wasser, Aether und Benzol unlöslicher Niederschlag. Mit Jodäthyl erhitzt ergiebt das Salz den in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslichen *Aethyläther*, $C_{19}H_8Br_4O_3(C_2H_5)_2$, der röthliche, bei 110 bis 115° schmelzende Kryställchen bildet. Kohlens. Alkalien nehmen ihn nicht auf. — *Tetrabromrosolsäure* liefert, in gleicher Weise wie das Aurinderivat, in ammoniakalischer Lösung mit Silbernitrat einen dunkelvioletten Niederschlag. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{20}H_{10}Br_4O_3Ag_2$. Mit Jodäthyl ergiebt das Salz bei 100° den in Alkohol, Aether und Benzol löslichen *Aethyläther*, $C_{20}H_{10}Br_4O_3(C_2H_5)_2$, welcher zwischen 110 und 115° schmilzt, von Wasser und von kohlens. Alkalien nicht aufgenommen wird. — Für das Aurin hält Ackermann hiermit die Anwesenheit zweier Hydroxylgruppen (1) für erwiesen.

Nach C. Gräbe (2) ist die in Folge eines Druckfehlers von Ihm und Caro (3) früher *Triacetylaurin* genannte Verbindung als *Triacetylleukoaurin* zu bezeichnen. Ein Triacetylaurin existirt nicht.

In einer: *Ueber die Indophenole* überschriebenen Notiz verweist O. N. Witt (4) auf eine später in Gemeinschaft mit R. Nietzki zu machende Publication.

---

### Aldehyde der Fettreihe.

B. Tollens (5) untersuchte im Anschluſs an Seine früheren Arbeiten (6) über *Formaldehyd* Bildungsweise und Eigenschaften von *Hexamethylenamin*, $C_6H_{12}N_4$ (7). Unter vermindertem Druck läſst sich diese Substanz bei 230 bis 270° fast unzersetzt sublimiren; dagegen gelang es auch bei verringertem Drucke nicht,

(1) Vgl. Caro und Gräbe, JB. f. 1878, 595. — (2) Ber. 1884, 1624 (2). — (3) JB. f. 1878, 595. — (4) Ber. 1884, 76. — (5) Ber. 1884, 653. — (6) JB. f. 1882, 783. — (7) JB. f. 1867, 500; f. 1875, 468.

sie unzersetzt zu vergasen; die bei der Dampfdichte erhaltenen Zahlen liegen zwischen den von den Formeln $C_6H_{12}N_4$ und $C_3H_6N_2$ verlangten.— *Hexamethylenchloroplatinat* $(C_6H_{12}N_4 . HCl)_2 PtCl_4$ läfst sich gewinnen, wenn man einen Ueberschufs von Salzsäure vermeidet. — Durch Säuren wird Hexamethylenamin sehr leicht in Aldehyd und Ammoniak gespalten; gegen Natriumamalgam erwies es sich recht beständig; mit Jodmethyl, Methylalkohol und Wasser auf 170 bis 200° erhitzt, lieferte es neben anderen Producten Tetramethylammoniumjodür$(CH_3)_3N(CH_3J)$.— *Anhydroformaldehydanilin*, $C_6H_5N{=}CH_2$, scheidet sich aus dem mit Anilin versetzten Rohformaldehyd nach einiger Zeit in weifsen seideglänzenden Nadeln oder Blättern ab; es ist in Wasser fast nicht, in Alkohol sehr schwer löslich und zersetzt sich mit beiden in der Siedehitze; von Chloroform, Benzol und Toluol wird es leichter aufgenommen. Bei 140° beginnt es, wie es scheint unter Zersetzung, zu schmelzen. Von conc. Salzsäure wird es gelöst, die Lösung färbt sich bald roth, später bräunlich. — Auch mit *Toluidin* und mit *Harnstoff* verbindet sich *Formaldehyd* zu festen Substanzen; mit *Methylanilin* liefert er ein Oel. — L. Pratesi (1), welcher gleichfalls die Einwirkung von *Anilin* auf *Formaldehyd (Oxymethylen)* untersuchte, erhielt dabei, wenn ein Ueberschufs an Anilin angewendet wurde, mikroskopische quadratische Tafeln von *Methylendiphenyldiamin*, $CH_2(NHC_6H_5)_2$, die bei 48 bis 49° schmolzen. Die Verbindung zersetzte sich beim Versuch, sie umzukrystallisiren. Das oben von Tollens beschriebene *Anhydroformaldehydanilin* schmilzt nach Ihm vollständig bei 140 bis 141° und liefert ein krystallisirendes *Chloroplatinat* der Formel $(C_7H_7NHCl)_2PtCl_4$. Aufser diesen beiden Basen entsteht bei der besprochenen Reaction noch eine dritte, in Alkohol sehr wenig lösliche, von der Zusammensetzung $C_7H_7N$.

L. Pratesi (2) erhitzte *Oxymethylen* (3) mit einer Spur Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf 115° und erhielt an den kalten Stellen der Röhre ein Sublimat von weifsen Krystallen,

(1) Gazz. chim. ital. **14**, 351. — (2) Gazz. chim. ital. **14**, 139. — (3) JB. f. 1869, 501.

die durch wiederholtes Umsublimiren bei 45 bis 46° rein, glänzend und oft 15 bis 20 cm lang erhalten wurden. Der Zusammensetzung und Dampfdichte nach repräsentiren sie das wahre *Trioxymethylen* $(CH_2O)_3$; sie lassen sich sehr schwer pulvern, riechen wie das Oxymethylen und sind ungemein flüchtig; ihr Schmelzpunkt liegt bei 60 bis 61°. Sie lösen sich in Aether, Alkohol und Wasser; bei ihrer Bereitung mufs deshalb Feuchtigkeit sorgfältig ausgeschlossen werden. Die Lösungen reagiren neutral; sie reduciren ammoniakalische Silberlösung in Gegenwart von Kaliumcarbonat. Pratesi schlägt vor, diese Substanz als *α-Trioxymethylen*, die isomere, von Butlerow dargestellte als Oxymethylen $(CH_2O)_n$ zu bezeichnen.

Derselbe (1) fand, dafs sich *Oxymethylen* bei der „inneren" Verbrennung von *Aethylnitrat* bildete, die Er durch ein zur Rothgluth erhitztes Platinblech hervorrief. Auf die Beschreibung des von Pratesi construirten Apparates mufs verwiesen werden; neben Oxymethylen, von dem im Durchschnitt 0,8 Thle. aus 100 Thln. Aethylnitrat gewonnen wurden, bildeten sich auch Stickstoffdioxyd und Kohlensäure.

Ueber Fitschenko's (Tischtschenko, Tistschenko) (2) Versuche, die Einwirkung von Halogenwasserstoff auf *Oxymethylen* betreffend, wurde bereits berichtet (3).

W. H. Greene (4) erhielt *Diäthoxymethylen* $CH_2(OC_2H_5)_2$ beim Behandeln von alkoholischem *Methylenchlorid* mit Natrium als eine bei 89° siedende leicht bewegliche Flüssigkeit; es riecht angenehm, besitzt bei 0° das spec. Gewicht 0,851, löst sich ziemlich leicht in Wasser und ist mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnifs mischbar. — Für die Bereitung von *Methylenchlorid* empfiehlt Greene, alkoholisches Chloroform mit Zink und Salzsäure zu reduciren.

Auf W. B. Dunstan's (5) Angaben über *Metaldehyd* braucht hier nur verwiesen zu werden.

(1) Gazz. chim. ital. 14, 221; Ber. 1884, 566 (Ausz.). — (2) Bull. soc. chim. [2] 41, 258 (Corresp.). — (3) JB. f. 1883, 852, 949. — (4) Chem. News 50, 75. — (5) Pharm. J. Trans. [3] 14, 337.

A. Reychler (1) erhielt *Aethylidenimidsilbernitrat* (2) von der Zusammensetzung $C_4H_{10}N_3O_3Ag \cdot {}^1/_2 H_2O$ und in Form sechsseitiger Blättchen, als Er eine mäfsig conc. Lösung von Monoammoniaksilbernitrat mit soviel *Aldehyd* versetzte, bis sich der Niederschlag beim Schütteln nicht mehr löste und dann noch Ammoniak (1 Mol.) zufügte. Aus alkoholischen Lösungen scheidet sich die Verbindung wasserfrei ab. — Auf die von Reychler für diese Substanz gegebenen Formeln sei verwiesen.

B. Tollens (3) erhielt durch Behandeln von wässerigem *Acetaldehyd* mit Barythydrat neben dem Aldehydharz ein in Wasser lösliches *Aldehydgummi* $C_{10}H_{18}O_4$, welches eine Kalkverbindung $(C_{10}H_{17}O_4)_2Ca$ liefert.

Nach S. Cotton (4) wirkt Zink auf eine wässerige Lösung von *Chloralhydrat* unter Entwicklung von Wasserstoff, Methan, Mono- und Dichlormethyl und Bildung von Ameisensäure. Bei Anwendung von Eisen findet sich unter den Reactionsproducten auch viel Chloroform.

Nach V. Oliveri (5) reagirt *Acetylchlorid* sehr leicht auf *Chloralallylalkoholat* (6) $CCl_3CH(OH)OC_3H_5$ unter Bildung der bei 105 bis 107° siedenden flüssigen Acetylverbindung $CCl_3CH(OC_2H_3O)OC_3H_5$, während *Benzoylchlorid* sich damit zu Benzoësäure-Allyläther, Salzsäure und Chloral umsetzt: $CCl_3CH(OH)OC_3H_5 + C_6H_5COCl = C_6H_5COOC_3H_5 + CCl_3CHO + HCl$.

A. Geuther und R. Rübencamp (7) fanden, dafs die früher von Wurtz (8) und dann von Geuther und Bachmann (9) beschriebenen *gemischten Acetale* einheitliche Verbindungen gar nicht gewesen sind, sondern aus Gemengen der entsprechenden einfachen Acetale — z. B. Aethylmethylacetal aus Diäthyl- und Dimethylacetal — bestanden haben. Gelegentlich dieser Untersuchung haben Sie auch *Aldehydmethylchlorid* $CH_3CHCl(OCH_3)$

(1) Ber. 1884, 41. — (2) JB. f. 1877, 481; vgl. auch JB. f. 1883, 419. — (3) Ber. 1884, 660. — (4) Bull. soc. chim. [2] 42, 622. — (5) Gazz. chim. ital. 14, 13. — (6) JB. f. 1874, 508. — (7) Ann. Chem. 225, 267 bis 290. — (8) JB. f. 1856, 597. — (9) JB. f. 1883, 468.

dargestellt; es ist eine farblose, leicht bewegliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,996 bei 17°. — Mit Hülfe von *Aethylidenacetochlorhydrin* (1) $CH_3CHCl-O-C_2H_3O$ und Silbersalzen haben Geuther und Rübencamp nachstehende Aethylidenester dargestellt; bei den gemischten Estern ist es nach Ihren Versuchen gleichgültig, in welcher Reihenfolge die Reste der Sauerstoffsäuren eintreten; es entstehen immer identische Verbindungen, woraus Sie folgern zu können glauben, dafs die beiden „*Kohlenoxydaffinitäten*" unter sich gleich seien.

| | Siedepunkt corr. | Spec. Gewicht bei 15° | Brechungsexponent bei 28,2° |
|---|---|---|---|
| *Aethylidendiacetat* | 168,4 | 1,073 | 1,399 |
| *Aethylidenacetatpropionat* | 178,6 | 1,046 | 1,402 |
| *Aethylidendipropionat* | 192,2 | 1,020 | 1,407 |
| *Aethylidenacetatbutyrat* | 192,4 | 1,016 | 1,4065 |
| *Aethylidendibutyrat* | 215,5 | 0,9855 | 1,411 |
| *Aethylidenacetatvalerianat* | 194-199 [1]) | 0,991 | 1,408 |
| *Aethylidendivalerianat* | 225,0 | 0,947 | 1,414. |

[1]) uncorrigirt.

Nach J. Guareschi (2) entstehen bei der *Oxydation* von *Acetthialdehyd* mit Kaliumpermanganat Schwefelsäure, Essigsäure, Aethylidensulfosäure, eine andere Sulfosäure, deren Kaliumsalz syrupförmig ist, und Oxysulfüre. Von letzteren wurde nur ein *Aethylidenoxysulfür* $C_2H_4SO$, oder wahrscheinlicher $C_6H_{12}S_3O_3$, genauer beschrieben. Es krystallisirt aus heifsem Wasser in glänzenden farblosen Nadeln, die bei 216 bis 217° schmelzen und bildet sich überdies in nur geringer Menge. Wird die Oxydation mit Zinkpermanganat vorgenommen, so bilden sich aufser Essigsäure und Schwefelsäure mehrere andere *Aethylidenoxysulfüre*, von denen das in Wasser am schwersten lösliche die Formel $C_6H_{12}S_3O_5$ besitzt. Es beginnt bei 235° zu schmelzen und zersetzt sich gegen 245°; aus heifsem Wasser und heifser Natronlauge krystallisirt es in derben farblosen Krystallen. Ein anderes löslicheres *Oxysulfür*, von wahrscheinlich der Zusammensetzung $C_6H_{12}S_3O_4$, besteht aus weifsen kurzen Nadeln, die bei

(1) JB. f. 1881, 731. — (2) Ann. Chem. 222, 301.

228 bis 231° schmelzen. Nach den Arbeiten Klinger's ist jedoch der käufliche Aldehyd, welchen Guareschi als Ausgangsmaterial benutzte, ein einheitliches Product schwerlich gewesen (1). — *Carbovaleraldin* (2), welches nach Guareschi bei 109 bis 109,5° schmilzt, giebt mit überschüssigem Eisenchlorid, besonders in der Wärme, dieselbe Reaction wie ein Thiocyanat; bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entstehen aus ihm Blausäure, Schwefelsäure und Valeriansäure. Behandelt man seine kalte alkoholische Lösung mit Eisenchlorid und überschüssiger Salzsäure, so scheidet sich *Sulfocarbamindisulfür*, $C_2H_4N_2S_4$ in Form eines gelben Pulvers ab. Hiernach betrachtet Guareschi das Carbovaleraldin als *dithiocarbamins. Divalerylidenammonium*, CS $(NH_2)SN[CH(CH_3)CH(CH_3)_2]_2$.

de Forcrand (3) empfiehlt, das nach der Lubawin'schen Methode zur Darstellung von *Glyoxal* (4) erhaltene Rohproduct mit Wasser zu verdünnen, durch kohlensauren Kalk zu neutralisiren und dann mit basisch-essigsaurem Blei Glycol- und Glyoxylsäure auszufällen. Das Filtrat wird durch Oxalsäure von Kalk und Blei befreit und dann eingedampft; zur fast völligen Reinigung trocknet man den Rückstand im Vacuum bei 120°; er enthält dann aufser Glyoxal nur sehr wenig Wasser und Glycolid. — Bei dem Uebergang von Glyoxal in Natriumglycolat entwickeln sich nach de Forcrand 16,89 Cal. Wärme; für die Bildung fester freier *Glycolsäure*, $C_2H_4O_3 . H_2O$, aus Glyoxal berechnet Er hieraus 6,05 Cal. Aus diesen und früher von Ihm mitgetheilten Daten über die Ueberführung des Glycolids in Glycolsäure (5) ergiebt sich für den Uebergang von Glyoxal in *Glycolid* der Wärmewerth = + 4,93 Cal.

Wie A. Pinner gefunden hat (6), läfst sich *Trichlormilchsäure*, $CCl_3CH(OH)CO_2H$ (7) sehr leicht in *Glyoxal*derivate überführen. Erwärmt man sie mit wässeriger Harnstofflösung auf dem Wasserbade, so bildet sich *Acetylenharnstoff*, $C_4H_6$

(1) JB. f. 1878, 616. — (2) JB. f. 1871, 515. — (3) Compt. rend. 98, 295; Bull. soc. chim. [2] 41, 240, 244. — (4) JB. f. 1875, 477. — (5) JB. f. 1883, 1044. — (6) Ber. 1884, 1997. — (7) JB. f. 1872, 448, 504.

$(NHCONH_2)_2$ (1) und zwar verläuft hierbei die Reaction wahrscheinlich in folgenden Phasen: I) $CCl_3CH(OH)CO_2H = CCl_2{=}CHOH + CO_2 + HCl$; II) $CCl_2{=}CHOH + HOH = CHCl_2CH(OH)_2 = CHCl_2CHO + H_2O$; III) $CHCl_2CHO + 2CON_2H_4 = CHCl_2CH(NHCONH_2)_2 + H_2O$; IV) $CHCl_2CH(NHCONH_2)_2 + H_2O = CHO{-}CH(NHCONH_2)_2 + 2HCl$; V) $CHOCH(NHCONH_2)_2 = C_2H_2(NHCONH)_2 + H_2O$. Schließt man das Wasser aus, oder nimmt man nur sehr wenig davon, so bildet sich auch eine in Wasser völlig unlösliche Verbindung, welche Pinner — allerdings nach nur sehr wenig stimmenden Analysen — für *Dichlorvinylharnstoff* $CCl_2C(NHCONH_2)_2$ erklärt. — Durch Ammoniak wird Trichlormilchsäure in *Glycosin* $C_6H_6N_4$ (2), durch *Hydroxylamin* in *Glyoxim* $C_2H_2(NOH)_2$ (3), durch *Phenylhydrazin* in *Glyoxaldiphenylhydrazin* $C_{14}H_{14}N_4$ (4) verwandelt. Mit *Anilin* lieferte Trichlormilchsäure eine harzige Substanz; durch Natriumamalgam scheint sie in *Monochlormilchsäure* übergeführt zu werden.

A. Waage's (5) Arbeit über die Einwirkung von *Ammoniak* auf *Propionaldehyd* wurde bereits besprochen (6).

Ueber W. Fossek's (7) Arbeit betreffend den *acetonfreien Isobutyraldehyd* wurde früher berichtet (8).

K. Garzarolli-Thurnlackh (9) erhielt *Methyltrichlorpropylcarbinol* $C_5H_9Cl_3O$, indem Er das Product der Einwirkung ätherischen *Butylchlorals* (1 Mol.) auf *Zinkmethyl* (1 Mol.) mit Wasser zersetzte. Es krystallisirt aus Aether in seideglänzenden Rosetten, schmilzt bei 50,5° und destillirt unter 20 mm Druck bei 108 bis 109°. Bei gewöhnlichem Druck geht es nicht unzersetzt über. In Wasser löst es sich wenig; durch conc. Schwefelsäure wird es verkohlt, durch Dreifach-Chlorphosphor dagegen nicht angegriffen. — Sein *Acetat* $C_5H_8Cl_3(OC_2H_3O)$ ist eine

(1) JB. f. 1876, 358. — (2) JB. f. 1877, 433, 435. — (3) JB. f. 1883, 989. — (4) Vgl. diesen Bericht, E. Fischer: analytische Chemie (Aldehyde). — (5) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 88, 491. — (6) JB. f. 1883, 949. — (7) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 89, 382. — (8) JB. f. 1883, 950. — (9) Ann. Chem. 223, 149 bis 165.

farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 11,5° das spec. Gewicht 1,3048 (gegen Wasser gleicher Temperatur) besitzt und bei 227° (Druck 726 mm) siedet. — Rothe rauchende Salpetersäure oxydirt das Carbinol zu Kohlensäure und Trichlorbuttersäure; Kaliumdichromat und Schwefelsäure erzeugen *Methyltrichlorpropylketon* $C_5H_7Cl_3O$, eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 191 bis 193° (743,8 mm Druck), welche sich nicht mit Kaliumdisulfit verbindet und die bei weiterer Oxydation in Essigsäure, Kohlensäure und Salzsäure zerfällt. — Durch Reduction des Carbinols entweder mit Eisenpulver und verdünnter Essigsäure oder Zinkstaub und verdünnter Essigsäure bildet sich *Methylmonochlorallylcarbinol* $C_5H_9ClO$, eine mit Wasserdämpfen flüchtige farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, deren Dampfdichte der angegebenen Formel entspricht; sie siedet bei 158 bis 159° (724,4 mm Druck) und besitzt bei 14,1° die Dichte 1,08821 (auf Wasser gleicher Temperatur bezogen). Dieses Carbinol verbindet sich direct mit Brom; durch Kaliumpermanganat wird es zu Kohlensäure, Essigsäure und einer anderen Säure oxydirt, deren Natur nicht festgestellt werden konnte. — *Methylmonochlorallylcarbinacetat* $CH_3CO_2C_5H_8Cl$ ist flüssig, leicht beweglich, riecht angenehm obstartig und siedet bei 172 bis 173° unter 734,4 mm Druck. Es verbindet sich gleichfalls direct mit Brom; seine Dampfdichte entspricht der angeführten Formel. — *Methylmonochlorallylcarbinchlorid* $C_5H_8Cl_2$ läfst sich aus dem Carbinol leicht mit Phosphortrichlorid darstellen. Es siedet bei 142 bis 143° (736 mm Druck); mit Brom verbindet es sich zu *Methylmonochlordibromallylcarbinchlorid* $C_5H_8Cl_2Br_2$, welches eine schwere farblose Flüssigkeit von angenehmem terpenartigem Geruche ist; es siedet unter 31 mm Druck bei 140 bis 145°. — Für das Methyltrichlorpropylcarbinol und Methylmonochlorallylcarbinol werden schliefslich die folgenden *Constitutions*formeln aufgestellt: $CH_3CHClCCl_2CH(OH)CH_3$ und $CH_3CH{=}CClCH(OH)CH_3$; ferner macht Garzarolli-Thurnlackh darauf aufmerksam, dafs aus den gechlorten Aldehyden und einem Radical $Zn(C_nH_{2n+1})_2$, wenn $n > 1$ ist, Verbindungen entstehen, die bei

der Zersetzung mit Wasser einen primären Alkohol liefern: $C_3H_4Cl_3CHO + Zn(C_3H_7)_2 + 2\,H_2O = C_3H_6 + C_3H_8 + Zn(OH)_2 + C_3H_4Cl_3CH_2OH$; ist dagegen n = 1, so bildet sich ein secundärer Alkohol (s. o.). — Nach K. Garzarolli-Thurnlackh und A. Popper (1) wirkt normales *Zinkpropyl* auf ätherisches *Butylchloral* unter Bildung von Propylen und einer Verbindung, aus welcher durch Wasser *Trichlorbutylalkohol* $C_4H_7Cl_3O$ gebildet wird; bei Anwendung von *Zinkisobutyl* entstanden Butylen und nach Zusatz von Wasser gleichfalls *Trichlorbutylalkohol* (s. o.). — *Zinkisobutyl* $Zn(C_4H_9)_2$ wurde durch Erwärmen von Zink mit Isobutyljodid dargestellt; es siedet bei 165 bis 167° (734 mm Druck) (2).

C.-A. Lobry de Bruyn (3) erhielt bei Einwirkung wässeriger *Blausäure* auf *Aldol* eine syrupöse Substanz, der zwar alle Kriterien der Reinheit fehlten, die aber trotzdem von Ihm als eine Verbindung von 2 Mol. Aldol und 1 Mol. Cyanwasserstoff $2\,C_4H_8O_2, CNH$ erkannt worden ist. de Bruyn folgert hieraus, daſs dem syrupösen Aldol die Formel $CH_3CH(OH)CH_2COH$ zukomme. — Wasserfreie Blausäure erzeugt aus Aldol das *Isodialdan* $C_8H_{14}O_3$, welches, neben anderen mangelhaft untersuchten Condensationsproducten, auch bei Anwendung verdünnter Schwefelsäure entsteht. — *Isodialdan* schmilzt bei 113 bis 114°; es bildet sich auch, wenn die beim Erhitzen von Aldol auf 125° entstehende und bei 160° unter 10 mm Druck siedende Substanz einige Zeit mit Wasser in Berührung bleibt.

K. Natterer (4) wies nach, daſs dem *Chlorwasserstoffadditionsproducte des α-γ-Dichlorcrotonaldehyds* die Formel $CH_2ClCH_2CCl_2CHO$ und demnach der entsprechenden, gleichfalls schon früher beschriebenen *Trichlorbuttersäure* die nachstehende zukommt: $CH_2ClCH_2CCl_2CO_2H$ (5). Dieser Beweis ergiebt sich für erstere Verbindung dadurch, daſs gezeigt wurde, wie aus

(1) Ann. Chem. 223, 166; vgl. JB. f. 1882, 1043. — (2) JB. f. 1873, 180. — (3) Bull. soc. chim. [2] 42, 161; vgl. JB. f. 1876, 484, 570. — (4) Monatsh. Chem. 5, 251 bis 265; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 89, 16. — (5) JB. f. 1883, 956 f.

derselben bei Einwirkung kochenden Wassers und Baryumcarbonats ein syrupöser, amorph eintrocknender Körper entsteht, der sich durch Reduction nicht in Erythrit überführen läfst und welcher höchst wahrscheinlich nach der Formel ($CH_2(OH)CH_2$ COCHO zusammengesetzt ist. In seinen Eigenschaften zeigt er grofse Aehnlichkeit mit natürlich vorkommenden *Kohlehydraten*. Er ist hygroskopisch und leicht löslich in Wasser; von Aether, Chloroform und absolutem Alkohol wird er nicht gelöst; seine Lösung schäumt stark und schmeckt wie Süfsholzextract; sie löst Kalk auf und giebt dann beim Erwärmen einen Niederschlag von Kalksalz; sie reducirt Fehling'sche Lösung und ammoniakalisches Silber; beim Erwärmen mit Kalihydrat färbt sie sich roth. — Die *Trichlorbuttersäure* zeigt sich gegen Zinkstaub und Wasser sehr beständig; sie geht in ihr Zinksalz über und nur in sehr geringem Theile wird sie in eine ungesättigte Säure verwandelt. Das in der γ-Stellung befindliche Chloratom wird leicht durch Hydroxyl ersetzt, wobei nur theilweise Lactonbildung eintritt; bei längerem Erhitzen mit Wasser geht sie in eine chlorfreie, syrupöse, in ihrem Verhalten an Brenztraubensäure erinnernde Säure über. — Genauer, vor allem in analytischer Hinsicht, untersucht sind die hier erwähnten neuen Verbindungen noch nicht.

Nach Demselben (1) entsteht bei Einwirkung ätherischen *Zinkäthyls* auf *α-γ-Dichlorcrotonaldehyd* unter Entwicklung von Aethylen eine Zinkverbindung, die sich mit Wasser zu Aethan und einem *Alkohol* $C_6H_{10}Cl_2O$ zersetzt, welchem Natterer die Constitutionsformel $CH_2ClCH=[-CH_2-CH_2-]=CClCH_2OH$ zuschreibt. Im Zustande völliger Reinheit wurde dieser Alkohol indefs nicht erhalten. Er siedet unter 20 mm Druck bei 115 bis 119° und besteht aus einer wasserhellen, dicklichen Flüssigkeit. Sein mittelst Essigsäureanhydrid dargestelltes *Acetat* $C_6H_9Cl_2O(C_2H_3O)$ siedet bei 122 bis 123° unter 20 mm Druck; es ist wasserhell, leicht beweglich und riecht fruchtartig. Der Alkohol verhält sich wie eine ungesättigte Verbindung; die Untersuchung

(1) Monatsh. Chem. 5, 567.

seines Verhaltens gegen alkoholisches Kali, Natriumäthylat, Natrium, Brom, Jodwasserstoffsäure und Oxydationsmittel ist bis jetzt eine nur fragmentarische geblieben. Durch Eisenfeile und Essigsäure wird er zu Aethylalkohol, vielleicht einem Gemenge Butyl- und Crotonylalkohol und zu einem Alkohol $C_8H_{10}Cl(OH)$ reducirt, der bei 165 bis 168° siedet und sich gegen Barytwasser sowie Brom indifferent zeigt. Durch Phosphorpentachlorid kann aus dem Alkohol $C_8H_{10}Cl_2O$ das *Chlorid* $C_8H_9Cl_3$ erzeugt werden; es siedet bei 100° (20 mm Druck); durch Barytwasser werden aus ihm 2 Chloratome unter gleichzeitiger Bildung einer organischen Säure eliminirt.

G. A. Barbaglia (1) fand unter den Producten der Einwirkung von *Schwefel* auf *Valeraldehyd* (2), aufser den bereits beschriebenen: Schwefelwasserstoff, eine bei 200 bis 300° siedende rothe, widerlich riechende Flüssigkeit und eine Verbindung $C_5H_6S_3$, welcher Er den Namen *Trisulfovaleraldehyd* und die Constitutionsformel $CH_2=(-S-)=CH-CH=(-S-)=CH-CHS$ giebt. Trisulfovaleraldehyd krystallisirt aus Alkohol in hellgelben, seideglänzenden Prismen, die bei 94,5° schmelzen.

A. Guyard's (3) Notiz über *Bildung* und *Vorkommen* von *Furfurol* enthält nichts Bemerkenswerthes.

P. Toennies und A. Staub (4) behandelten *Furfurbutylen* $C_4H_3OCH=C(CH_3)_2$ (5), welches in Eisessig gelöst war, mit Natriumnitrit und erhielten beim Eingiefsen der erst grün, dann braun gewordenen Flüssigkeit in Sodalösung einen Niederschlag des *Additionsproductes* $C_4H_3OCH=(-N_2O_3-)=C(CH_3)_2$. Aus Benzol krystallisirt dieses in glänzenden Nadeln, die bei 94° schmelzen; bei 145 bis 150° tritt Zerfall der Verbindung ein. In concentrirter Schwefelsäure löst sich diese Substanz ohne verändert zu werden; mit Phenol giebt sie keine Farbenreaction. Bei der Reduction mittelst Zinn und Salzsäure bilden sich aus ihr sehr leicht ein Oxyd $C_4H_3OCH=(-O-)=C(CH_3)_2$ und ein Amid

(1) Ber. 1884, 2654. — (2) JB. f. 1880, 701. — (3) Bull. soc. chim. [2] 41, 289. — (4) Ber. 1884, 850; vgl. JB. f. 1878, 329. — (5) JB. f. 1877, 610, 725.

$C_4H_3OC(NH_2)=(-O-)=C(CH_3)_2$. Das erstere, *Furfurbutylenoxyd*, ist ein mit Wasserdämpfen flüchtiges, angenehm riechendes Oel vom Siedepunkt 186°, welches gegen Eisessig, Natriumdisulfit, Natriumamalgam und Hydroxylamin sich indifferent erweist, dagegen mit Brom sich zu einem gut krystallisirenden Tetrabromid vereinigt. Das *Amid* ist gleichfalls flüssig; es siedet bei 215 bis 220°, geht jedoch hierbei, ebenso wie bei der Destillation im Dampfstrom und beim Stehen, unter Wasserverlust in eine neue *Base*, $C_4H_3OC\equiv(=N-)=C(CH_3)_2$ über. Das *salzs.* Salz $C_8H_{12}O_2NCl.H_2O$ und das *Chloroplatinat* $(C_8H_{12}O_2NCl)_2.PtCl_4$ krystallisiren sehr gut. Das *Acetat* $C_8H_{11}O_2N(C_2H_3O)$ krystallisirt aus Benzol in Nadeln; es schmilzt bei 153° und siedet bei 305 bis 310°. Durch Erhitzen mit Zinn und Salzsäure läfst sich das Amid, welches überdies die Isonitrilreaction giebt, in Ammoniak und Furfurbutylenoxyd zerlegen. — Die *Base* $C_4H_3O\equiv(=N-)=C(CH_3)_2$ krystallisirt gut, löst sich in Wasser leicht und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Sie schmilzt bei 142° und siedet bei 300 bis 310°; ihre Dampfdichte entspricht obiger Formel. Gegen Essigsäureanhydrid erweist sich diese Base, deren *Chloroplatinat* $(C_8H_{10}ONCl)_2PtCl_4$ gut krystallisirt, indifferent. — Neben Furfurbutylen bildet sich bei Einwirkung von *Isobuttersäureanhydrid* und Natriumacetat auf *Furfurol* (1) auch *Furfuracrylsäure* (2). — Zur *Darstellung* von *Isobuttersäureanhydrid* erhitzten T o e n n i e s und S t a u b das durch Destillation von 6 Thln. Isobuttersäure und 3,5 Thln. Dreifach-Chlorphosphor erhaltene Gemenge von Isobuttersäureanhydrid und Isobutyrylchlorid 12 Stunden mit 4 Thln. Isobuttersäure bis gerade zum Sieden. Isobuttersäureanhydrid siedet nach Ihnen bei 181,5°; bei 16,5° hat es das spec. Gewicht 0,9574.

A. P a w l i n o f f und G. W a g n e r (3) haben die Einwirkung von *Zinkäthyl* auf 1 Mol. *Furfurol* studirt, um auf diese Weise des letzteren Constitution endgültig (4) festzustellen. Beim Mischen des genannten Körpers mit Zinkäthyl trat ohne

(1) JB. f. 1877, 725. — (2) Daselbst, 728. — (3) Ber. 1884, 1967. — (4) Vgl. JB. f. 1883, 957 (O d e r n h e i m e r); K a n o n n i k o w, daselbst, 288.

heftige Reaction Rothfärbung ein, die nach dreitägigem Stehen verschwunden war, während die Flüssigkeit zähe geworden war und nach längerem Stehen fest und braun wurde. Bei der Destillation mit Wasserdampf nach der Zersetzung mit Wasser ging ein Oel über, das nach dem Trocknen mit kohlens. Kalium und zweimaliger Destillation der Hauptmenge nach bei 179 bis 180° siedete und *Aethylfurfurcarbinol* $C_4H_3OCH(OH)C_2H_5$ war. Das Carbinol bleibt in einer Kältemischung flüssig und löst sich ziemlich leicht in reinem Wasser, nicht in solchem, welches kohlens. Kalium enthält. Es destillirt anscheinend unzersetzt bei 180° (749 mm Druck) und hat auf Wasser von 0° bezogen bei 0 und 15,5° die specifischen Gewichte 1,066 und 1,053. Essigsäureanhydrid entzieht ihm in der Hitze Wasser unter Erzeugung von Kohlenwasserstoffen. Für die Entstehung dieses Alkohols gelten nach Denselben die Gleichungen: $C_4H_3OCHO + Zn(C_2H_5)_2 = C_4H_3OCH(OZnC_2H_5)C_2H_5$ und $C_4H_3OCH(OZnC_2H_5)C_2H_5 + 2 H_2O = C_4H_3OCH(OH)C_2H_5 + C_2H_6 + Zn(OH)_2$.

Nach W. Fossek (1) wirkt *Phosphortrichlorid* auf *Propion-, Isobutyr-, Isovaler-* und *Benzaldehyd* ohne Salzsäureabspaltung ein und erzeugt dickflüssige, gelbe oder braune Oele, aus denen durch Wasser Salzsäure, die ursprünglichen Aldehyde, ölige Körper und aufserdem phosphorhaltige, krystallisirende, in Wasser leicht lösliche Körper entstehen. In Alkohol sind diese Säuren schwer, in Aether und Benzol sehr wenig löslich; mit Wasserdampf verflüchtigen sie sich nicht; bei höherer Temperatur verkohlen sie, nachdem sie geschmolzen sind und sich roth gefärbt haben. Ihre Kalium- und Baryumsalze krystallisiren. Die aus *Isobutyraldehyd* dargestellte *Säure* $C_4H_{11}PO_4$ schmilzt bei 168 bis 169°; ihr *Baryumsalz* hat die Formel $Ba(C_4H_{10}PO_4)_2$. Die aus *Isovaleraldehyd* gewonnene *Säure* $C_5H_{13}PO_4$ schmilzt bei 183 bis 184°, die aus *Propionaldehyd* erhaltene bei 158 bis

(1) Monatsh. Chem. 5, 121; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 89, 565; vgl. diesen Bericht über Oxyisoamylphosphinsäure.

160°. — Auf *Acetaldehyd* wirkt Phosphortrichlorid so heftig, daſs die ganze Masse verkohlt.

---

### Aldehyde der aromatischen Reihe.

Nach A. Calm (1) vereinigt sich *p-Amidodimethylanilin* $C_6H_4(NH_2)N(CH_3)_2$ sehr leicht sowohl mit fetten wie mit aromatischen *Aldehyden* unter Wasseraustritt zu gut krystallisirenden Verbindungen. — *p-Benzylidenamidodimethylanilin*, $C_6H_5CH=N-C_6H_4N(CH_3)_2$, krystallisirt aus heiſsem Alkohol in gelblich gefärbten Blättern oder Nadeln vom Schmelzpunkt 93°. Es löst sich wenig in kaltem Alkohol, leichter in Aether und Benzol. Durch starke wässerige Säuren wird es in seine Generatoren zerlegt. Es ist eine schwache zweisäurige Base; das *Chlorhydrat* $C_{15}H_{16}N_2 . 2 HCl$ ist weiſs und flockig.

Nach C. Paal (2) entstehen bei Einwirkung von Zinkstaub auf ein Gemisch von *Benzaldehyd* und *Benzoylchlorid* : *Hydrobenzoïn-* und *Isohydrobenzoïndibenzoat*: $2 C_6H_5CHO + 2 C_6H_5COCl + Zn = ZnCl_2 + C_6H_5CH(OCOC_6H_5)-CH(OCOC_6H_5)C_6H_5$ (3).

R. Gnehm (4) hat aus *Dichlor-o-nitrobenzaldehyd* mit Natronlauge und Aceton *Tetrachlorindigo* $C_{16}H_6Cl_4N_2O_2$ dargestellt. Derselbe ist in seinem Aeuſsern und im Verhalten gegen Reagentien dem gewöhnlichen Indigo sehr ähnlich; doch ist die Herstellung einer Küpe und die Bildung von Carmin bei jenem nicht so einfach, wie bei diesem. Durch Sublimation läſst sich der Chlorindigo in blauen, kupferglänzenden Nadeln gewinnen. — Der o-Nitrodichlorbenzaldehyd krystallisirte aus Alkohol in glänzenden perlmutterglänzenden Blättchen oder Nädelchen vom Schmelzpunkt 136 bis 138°; er war mittelst Salpeterschwefelsäure aus einem bei 57 bis 58° schmelzenden, bei 230 bis 233° sieden-

(1) Ber. 1884, 2938. — (2) Ber. 1884, 909; vgl. JB. f. 1883, 968. — (3) JB. f. 1876, 480. — (4) Ber. 1884, 752; vgl. auch daselbst 1884, 1278, 1487.

den *Dichlorbenzaldehyd* dargestellt worden, dessen Gewinnung nicht mitgetheilt wird. — *Dichlor-o-amidobenzaldehyd,* aus der Nitroverbindung mit Hülfe von Eisenvitriol und Ammoniak erhalten, krystallisirt aus Ligroïn in gelben, bei 77 bis 78° schmelzenden Nadeln; durch Erwärmen mit Natronlauge und Aceton kann er in ein *Dichlorchinaldin* übergeführt werden, welches bei 46° schmilzt und bei 300° siedet.

A. Einhorn (1) empfiehlt, zur *Darstellung* von *o-Mononitrobenzaldehyd* (2) verdünnte Lösungen des o-nitrozimmts. Natrons mit Kaliumpermanganat zu oxydiren und schon während der Operation den entstandenen Aldehyd der kalt gehaltenen Flüssigkeit durch Benzol zu entziehen. (5 Thle. o-Nitrozimmtsäure, 250 Thle. Wasser, 100 Vol.-Thle. Benzol, 122,5 Vol.-Thle. 6 proc. Kaliumpermanganatlösung.)

Nach B. Homolka (3) wird *p-Mononitrobenzaldehyd* durch Erhitzen mit wässeriger *Cyankalium*lösung zum Theil in ein rothes Harz, wahrscheinlich ein Umwandlungsproduct primär entstandenen p-Nitrobenzylalkohols, zum Theil in p-Nitrobenzoësäure übergeführt. *o-Mononitrobenzaldehyd* dagegen geht unter ähnlichen Bedingungen in *o-Azoxybenzoësäure* $N_2O(C_6H_4CO_2H)_2$ über (4), welche bei 237 bis 242° schmilzt.

P. Friedländer und C. F. Göhring (5) stellten *o-Monoamidobenzaldehyd* (6) durch Reduction von o-Nitrobenzaldehyd (7) mit Eisenvitriol und Ammoniak dar. In gleicher Weise läfst sich auch *m-Amidobenzaldehyd* gewinnen (8). *o-Acetylamidobenzaldehyd,* $C_6H_4(CHO)NHC_2H_3O$, krystallisirt aus heifsem Wasser in langen, bei 70 bis 71° schmelzenden Nadeln; durch heifse Natronlauge wird diese Verbindung verseift. — *o-Amidobenzaldehyd-Chloroplatinat* $(C_7H_7NO.HCl)_2.PtCl_4$ bildet grofse gelbe Prismen; durch Wasser wird es zersetzt. — Bei fortgesetzter Einwirkung von Salzsäure oder Schwefelsäure auf den Amidoaldehyd entsteht

(1) Ber. 1884, 119. — (2) JB. f. 1880, 710; f. 1881, 601, 783. — (3) Ber. 1884, 1902. — (4) JB. f. 1874, 775. — (5) Ber. 1884, 456. — (6) JB. f. 1882, 748, 750; f. 1883, 1309. — (7) Siehe oben. — (8) Vgl. JB. f. 1883, 973.

ein *Condensationsproduct* $C_{14}H_{12}N_2O$, welches aus Chloroform und Alkohol in farblosen Blättchen krystallisirt, die, rasch erhitzt, bei 188 bis 189° schmelzen. Das entsprechende *salzs. Salz*, $C_{14}H_{12}N_2O$ . HCl, welches sich auch beim Eindunsten einer salzs. Amidobenzaldehydlösung im Vacuum bildet, besteht aus dicken ziegelrothen Prismen; das *Chloroplatinat* $(C_{14}H_{12}N_2O . HCl)_2 . PtCl_4$ scheidet sich in rothen kugeligen Aggregaten ab, deren Zusammensetzung jedoch der angeführten Formel nicht ganz entspricht. Durch heifse Salzsäure wird aus dem Condensationsproducte, dem vielleicht die Formel $C_6H_4(NH_2)CH=N-C_6H_4CHO$ zukommt, der Amidoaldehyd wieder zurückgebildet. — *o-Amidobenzaldehyd* und *Malonsäure* reagiren bei 120° unter Bildung von *β-Carbostyrilcarbonsäure* (1) $C_{10}H_7NO_3 = C_6H_4=[-CH=C(COOH)-C(OH)=N-]$ aufeinander. Aus Eisessig und aus Alkohol krystallisirt diese Säure, deren Schmelzpunkt oberhalb 320° liegt, in breiten Nadeln oder langen Spiefsen; ihr *Baryumsalz* $(C_{10}H_6NO_3)_2Ba$ besteht aus schwerlöslichen weifsen Nädelchen; ihr *Silbersalz* ist gelatinös und liefert beim Erhitzen im Kohlensäurestrom ein Destillat von Carbostyril. Aus schwach ammoniakalischer Lösung erhält man ein in gelblichen Nädelchen krystallisirendes *Silbersalz* $C_{10}H_5NO_3Ag_2$. Das *Kupfersalz* krystallisirt aus heifsem Wasser in blafs-grünen Nädelchen. Die wässerige Lösung dieser Säure, welche als Salicylsäure des Chinolins betrachtet werden kann, färbt sich mit Eisenchlorid braunroth. Durch Fünffach-Chlorphosphor entsteht aus ihr die *α-Chlor-β-chinolincarbonsäure* $C_{10}H_6ClO_2N$, weifse Nadeln, die bei 200° schmelzen; durch alkoholisches Kali läfst sich aus dieser die *α-Aethoxy-β-chinolincarbonsäure* $C_{10}H_6(OC_2H_5)O_2N$ gewinnen, die bei 133° schmilzt und bei schnellem Erhitzen in Kohlensäure und *Aethylcarbostyril* zerfällt.

A. Bourquin (2) erhielt Condensationsproducte der Formel $C_{14}H_{10}O_3$, indem Er 1 Thl. *o-* oder *p-Oxybenzaldehyd* mit 2 Thln. Eisessig und 3 Thln. Chlorzink kurze Zeit auf 145° erhitzte.

(1) Ueber die α-Säure vgl. JB. f. 1879, 806; ferner f. 1883, 1212. — (2) Ber. 1884, 502.

Es sind rothe, amorphe Substanzen, die sich in Alkohol und in Alkalien mit violetter Farbe auflösen; die o-Verbindung wird auch von Alkalidisulfit aufgenommen. Das *o-Acetyl*product $C_{14}H_9O_3(C_2H_3O)$ ist ein gleichfalls amorpher gelber Körper. — Nach H. Schiff (1) ist die aus Salicylaldehyd gewonnene Substanz identisch mit einer Verbindung, die Er früher (1) aus *Helicin* mittelst Phosphoroxychlorid erhalten hat (2), und die man auch direct aus *Salicylaldehyd* und Phosphoroxychlorid darstellen kann.

Nach E. Bornemann (3) lassen sich *o-*, *m-* und *p-Toluylaldehyd* $C_7H_7CHO$ sehr gut nach der Étard'schen Methode mittels Chromoxychlorid aus den drei Xylolen erhalten (4); auf die detaillirten Vorschriften, die Er giebt, kann jedoch hier nicht eingegangen werden. Vom m-Toluylaldehyd hat Derselbe einige Derivate dargestellt. *m-Xylidenphenylhydrasin* $C_7H_7CH=N_2-C_6H_5$ besteht aus gelblich gefärbten, bei 91° schmelzenden Prismen; *m-Xylidenanilin* $C_7H_7CH=N-C_6H_5$ aus einem leichtflüssigen, aromatisch riechendem Oele, welches bei 313 bis 314° siedet. — *m-Methylmandelsäurenitril* $C_7H_7CH(OH)CN$, mit Hülfe von Cyankalium und Salzsäure aus dem Aldehyd gewonnen, ist ein fast farbloses, leicht flüssiges Oel; *m-Methylmandelsäure* selbst, $C_7H_7CH(OH)CO_2H$, krystallisirt aus heißem Benzol in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 84°, die sich in Wasser, Aether, Alkohol, Chloroform und heißem Benzol leicht, in kaltem Benzol schwer, in Ligroïn fast nicht lösen; die *Salze* der Methylmandelsäure mit schweren Metallen sind schwer löslich und z. Th. krystallinisch; das *Baryum*salz $(C_9H_9O_3)_2Ba$ besteht aus kleinen Warzen von blätterig-krystallinischem Gefüge. — Durch Digestion des oben beschriebenen, in Aether gelösten Nitrils mit Anilin bildet sich *m-Toluylanilidoëssigsäurenitril* $C_7H_7CH(NHC_6H_5)CN$, das aus Alkohol in lebhaft glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 95° krystallisirt. Durch concentrirte Schwefel-

(1) Ber. 1884, 770. — (2) JB. f. 1871, 802. — (3) Ber. 1884, 502. — (4) JB. f. 1881, 284; f. 1883, 965; ferner über die drei Aldehyde: JB. f. 1867, 488; f. 1877, 620.

säure entsteht aus ihm *m-Toluylanilidoëssigsäureamid*, $C_7H_7CH(NHC_6H_5)CONH_2$, glänzende Blättchen oder verfilzte Nadeln, die bei 127 bis 128° schmelzen, und aus diesem durch mehrstündiges Kochen mit verdünnter Salzsäure *m-Toluylanilidoëssigsäure*, $C_7H_7CH(NHC_6H_5)CO_2H$, deren weiße silberglänzende Blättchen bei 137 bis 139° schmelzen. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, siedendem Wasser, ist unlöslich in Ligroin und bildet mit Mineralsäuren unbeständige Salze. — *m-Toluylamidoëssigsäure* $C_7H_7CH(NH_2)CO_2H$ entsteht durch Erhitzen des Nitrils mit alkoholischem Ammoniak und Verseifen des zuerst gebildeten Amidonitrils mit Salzsäure. Sie ist in Wasser leicht, in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Ligroin beinahe nicht löslich. Sie krystallisirt in mikroskopischen, weißen, sechsseitigen Blättchen, ist sublimirbar und schmilzt unzersetzt bei 230°. *o-Nitro-m-toluylaldehyd*, $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(NO_2)_{[2]}(CO_2H)_{[3]}$, durch Eintröpfeln des Toluylaldehyds in eine Lösung von Kaliumnitrat in conc. Schwefelsäure dargestellt, besteht aus einem gelblichen, in Ligroin sowie in Wasser unlöslichen Oele und ist identisch mit der im Reichspatent 21683 (1882) beschriebenen Verbindung. Unter Einwirkung von Aceton und Alkalilauge geht er glatt in Indigo über. — *Dinitro-m-toluylaldehyd* $C_6H_2(CH_3)_{[1]}(NO_2)_{[2]}(CO_2H)_{[3]}(NO_2)_{[?]}$ in ähnlicher Weise wie die vorige Verbindung, bei 80 bis 90° dargestellt, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 110 bis 112°. Auch aus ihm entsteht durch Einwirkung von Aceton und Alkali ein zur Indigogruppe gehöriger Farbstoff. — *m-Methylzimmtsäure*, $C_7H_7-CH=CH-CO_2H$, aus dem Toluylaldehyd mittelst Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gewonnen, krystallisirt aus heißem Wasser in weißen, seideglänzenden Nadeln, welche bei 110 bis 111° schmelzen. In der Lösung ihres Ammoniumsalzes ruft Eisenchlorid, wie bei dem zimmtsauren Salze, eine eigelbe Fällung hervor. Das *Silbersalz* $C_{10}H_9O_2Ag$ scheidet sich aus heißen Lösungen krystallinisch ab.

A. Rössing (1) erhielt das Natriumsalz der *o-Aldehydo-*

(1) Ber. 1884, 2988 bis 3010.

*phenoxyessigsäure* durch Erhitzen von Monochloressigsäure, Salicylaldehyd und Natronlauge vom spec. Gewicht 1,2 bis 1,3 auf dem Wasserbade. Die freie Säure, $C_6H_4(CHO)OCH_2CO_2H$, besteht aus grofsen gelben Krystallblättern, die bei 132° schmelzen; sie löst sich schwer in kaltem Wasser, Benzol und Chloroform, leicht in Alkohol und Aether; sublimirt unzersetzt, reducirt Fehling'sche Lösung, verbindet sich mit Natriumdisulfit zu $C_9H_8O_4 . HSO_3Na$. Ihre Alkali- und Erdalkali*salze* sind sehr leicht löslich; das *Silbersalz* $C_9H_7AgO_4$ krystallisirt in grofsen weifsen Nadeln. Der *Aethyläther* $C_9H_7(C_2H_5)O_4$ besteht gleichfalls aus Nadeln und schmilzt bei 114°; die *Monobrom-o-aldehydophenoxyessigsäure* $C_9H_7BrO_4$, die sich wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser sehr leicht erhalten läfst, krystallisirt in seideglänzenden, bei 163° schmelzenden Nadeln. — Das *salzs.* Salz der *Anilido-o-aldehydophenoxyessigsäure*, $C_{15}H_{15}NO_4HCl$, scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure zu einer Lösung von Anilin und der Aldehydosäure in hochgelben, bei 190 bis 191° schmelzenden Nadeln ab; das *Sulfat* $C_{15}H_{15}NO_4 . H_2SO_4$, gleichfalls hochgelbe Nadeln, schmilzt bei 186°. Die freie Anilidoverbindung $C_6H_4[CH(OH)NHC_6H_5](OCH_2CO_2H)$ läfst sich aus dem salzs. Salze mittelst Natriumalkoholat gewinnen; sie ist zähe, nicht krystallinisch; ihre Alkalisalze sind sehr unbeständig. — *o-Aldehydo-phenoxyessigsäurephenylhydrazid* $C_6H_4(CH=N_2H-C_6H_5)(OCH_2CO_2H)$ ist ein rothgelbes krystallinisches Pulver, welches bei 60 bis 105° schmilzt; in Wasser und in verdünnten Säuren löst es sich nicht. — Durch Oxydation der Aldehydosäure mit Chamäleon entsteht die *Salicyloxyessigsäure*, $C_6H_4(CO_2H)OCH_2CO_2H$, die aus heifsem Wasser in feinen weifsen, bei 186 bis 187° schmelzenden Nadeln krystallisirt; ihr *Silbersalz* $C_9H_6Ag_2O_5$ ist in vielem Wasser löslich; der *Diäthyläther* besteht aus einem aromatisch riechenden Oele; das aus ihm dargestellte *Diamid* $C_6H_4(CONH_2)OCH_2CONH_2$ aus hellgelben, bei 158° schmelzenden Nadeln. — Wird die Anilidosäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhitzt, so bildet sich die *o-Cumaroxyessigsäure*, $C_6H_4(CH=CHCO_2H)OCH_2CO_2H$, eine in Nadeln vom Schmelzpunkt 190° krystallisirende Substanz, deren

*Silbersalz* $C_{11}H_8Ag_2O_5$ schwer löslich ist. Das aus ihr entstehende *Dibromid* $C_{11}H_{10}Br_2O_5$ krystallisirt aus heifsem Wasser in Nadeln, welche bei 219 bis 220° schmelzen und geht beim Erhitzen mit alkoholischem Alkali wahrscheinlich in *o-Propiolphenoxyessigsäure* $C_6H_4(-C{\equiv}C-CO_2H)OCH_2CO_2H$ (Schmelzpunkt 208°) über. — Beim Erhitzen der Aldehydophenyloxyessigsäure mit 5 Thln. Essigsäureanhydrid und 4 bis 5 Thln. Natriumacetat zerfällt erstere Verbindung zu Wasser, Kohlensäure und *Cumaron* (1): $C_9H_8O_4 = H_2O + CO_2 + C_6H_4{=}(-CH{=}CH-O-)$. — *o-Cumaroxyessigsäureanhydrid* $C_6H_4{=}[-CH{=}CH-CO-O-CO-CH_2-O-]$ bildet sich, wenn die oben beschriebene entsprechende Säure mit möglichst conc. Phosphorsäure erhitzt wird. Es riecht zimmtartig, schmilzt bei 176° und vereinigt sich mit Brom zu einem *Dibromid* $C_{11}H_8O_4Br_2$, welches in orangegelben, bei 213° schmelzenden Nadeln krystallisirt. — Wird das Phenylhydrazinderivat der o-Aldehydophenylessigsäure mit conc. Schwefelsäure erwärmt, so entsteht ein *Farbstoff* $C_9H_7NO_2$, welcher auch durch Erhitzen von *Natriumbenzylidenphenylhydrazin* $C_6H_4(ONa)CH{=}N_2H-C_6H_5$ — einer rothgelben zähen Masse — mit *Monochloressigsäure* im geschlossenen Rohr auf 100° gewonnen werden kann. Er ist amorph, schwarzgrün, schmilzt bei 108° und löst sich in Alkohol und in Alkalien mit blaugrüner Farbe. — Schliefslich beschreibt Rössing noch die Bereitungsweise, Eigenschaften und einige Abkömmlinge des *o-Oxybenzylidenphenylhydrazins* (2). Zunächst ein *Diacetyl*derivat $C_6H_4(OC_2H_3O)-CH{=}N_2{=}(-C_2H_3O)C_6H_5$, welches bei 133° schmilzt und bei der Destillation in Essigsäure, Phenol, Acetanilid und eine amorphe Substanz zerfällt; dann das *Dibromid* dieses Diacetylderivates: orangerothe, ungemein leicht zersetzliche Krystalle, aus denen beim Erhitzen mit Alkohol unter anderem auch *Monoacetyl-o-oxydibrombenzylidenphenylhydrazin* $C_6H_2Br_2(OC_2H_3O)CH{=}N_2H_2-C_6H_5$ entsteht. Letzteres schmilzt bei 188°, ist in Alkohol schwer, in Aether, Salzsäure und Alkalilauge

(1) JB. f. 1882, 954. — (2) Vgl. diesen Bericht, E. Fischer, Phenylhydrazin gegen Aldehyde (analytische Chemie).

fast nicht löslich; durch Salzsäure läfst sich aus ihm Phenylhydrazin abspalten, durch concentrirte heifse Natronlauge *o-Oxydibrombenzylidenphenylhydrazin*, $C_{13}H_{11}N_2OBr_2$, vom Schmelzpunkt 148° erhalten. Bei Digestion mit Essigsäureanhydrid liefert die Monoacetylverbindung *Diacetyl-o-oxydibrombenzylidenphenylhydrazin*, $C_6H_2Br_2(OC_2H_3O)-CH=N_2=(-C_2H_3O)C_6H_5$, weifse Krystallnadeln, die bei 158° schmelzen.

A. Schnell (1) hat den von Voswinkel (2) beschriebenen *Mononitromethylsalicylaldehyd* in *Dimethylgentisinaldehyd* (3) $C_6H_3(CHO)_{[1]}(OCH_3)_{2[2,\,5]}$ übergeführt und damit nachgewiesen, dafs jener *m-Nitro-methylsalicylaldehyd* $C_6H_3(CHO)_{[1]}(OCH_3)_{[2]}(NO_2)_{[5]}$ ist. Da alle Versuche einer möglichst directen Umwandlung durch subsequentes Amidiren, Diazotiren, Hydroxyliren erfolglos blieben, schlug Schnell den folgenden Umweg ein. Durch Erhitzen des Nitrosalicylaldehyds mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wurde *m-Mononitro-o-methoxyzimmtsäure* $C_6H_3(CH=CHCO_2H)_{[1]}(OCH_3)_{[2]}(NO_2)_{[5]}$ dargestellt (weifse, in Wasser schwer lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 238°; das *Baryumsalz* $(C_{10}H_8O_5N)_2Ba$, *Calciumsalz* $(C_{10}H_8O_5N)_2Ca$, *Kupfersalz* und das *Silbersalz* $C_{10}H_8O_5NAg$ sind schwer löslich) und aus dieser durch Reduction mit Ammoniak und Eisenvitriol die entsprechende *m-Amido-o-methoxyzimmtsäure* $C_6H_3(CH=CHCO_2H, OCH_3, NH_2)$, welche aus heifsem Wasser in schwach röthlichen, bei 189° schmelzenden Nadeln krystallisirt sowie schwer lösliche *Salze* mit Baryum, Blei, Kupfer und Silber liefert. Beim Diazotiren derselben mit Kaliumnitrit und Salzsäure entsteht ein in gelben, bei 102° sich zersetzenden Nadeln krystallisirendes *Diazochlorid* $C_6H_3(CH=CHCO_2H, OCH_3, N=NCl)$, welches sich durch verdünnte erwärmte Salpetersäure sehr leicht in das *Nitrat* $C_6H_3(CH=CHCO_2H, OCH_3, N_2-NO_3)$ überführen läfst. Letzteres krystallisirt in gelben Nadeln, die bei 151 bis 152° verpuffen. Am besten durch Kochen dieses Nitrates mit Wasser erhält man nun *m-Oxy-o-methoxyzimmtsäure*, $C_6H_3(CH=CHCO_2H, OCH_3, OH)$, welche aus kleinen gelben, bei 179 bis

(1) Ber. 1884, 1381. — (2) JB. f. 1882, 745. — (3) JB. f. 1881, 567.

180° schmelzenden Krystallen besteht. Die *Salze* dieser Säure mit Baryum, Silber, Blei sind schwer löslich und gelb, resp. röthlich gefärbt. Ihr *Trimethyläther* $C_6H_3(CH=CHCO_2CH_3, OCH_3, OCH_3)$ ist ein rothbraunes dickflüssiges Oel, welches beim Verseifen die *m-Methoxy-o-methoxyzimmtsäure* $C_6H_3(C_2H_2CO_2H)(OCH_3)_2$ liefert, welche aus Wasser in hellgelben, bei 143° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Ihr *Silbersalz* $C_{11}H_{11}O_4Ag$ ist ziemlich leicht löslich. Aus ihr endlich bildet sich bei Oxydation mit Kaliumpermanganat der Dimethylgentisinaldehyd.

C. Forrer (1) stellte *Dichloräthylbenzol* $C_6H_5CH_2CHCl_2$ — eine schwere, stechend riechende, farblose Flüssigkeit, die sich bei der Destillation völlig zersetzt — durch Behandeln von *Phenylessigsäurealdehyd* $C_6H_5CH_2CHO$ mit Fünffach-Chlorphosphor dar. Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali wird es in *Chlorstyrol* $C_6H_5CH=CHCl$ verwandelt; bei Anwendung sehr concentrirten Alkali's entsteht ein chlorfreies Oel, welches bei der Destillation mit Wasserdampf wieder den ursprünglichen Aldehyd liefert. Durch Eintragen dieses letzteren in sehr stark abgekühlte Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,47 bis 1,5 scheint *p-Mononitrophenylessigsäurealdehyd* zu entstehen, eine mit Wasserdampf flüchtige, bei 100 bis 106° schmelzende Substanz, welche durch Destillation mit Zinkstaub in *Indol* $C_8H_7N$ verwandelt wird.

Nach G. Peine (2) leitet man zur Darstellung von *Hydrocinnamid* $C_{27}H_{24}N_2$ am besten Ammoniak in eine ätherische Lösung von reinem *Zimmtaldehyd*. Das Hydrocinnamid, welches bei 106° schmilzt, zeigt gegen Säuren eine bemerkenswerthe Beständigkeit; mit concentrirter Salzsäure mehrere Stunden auf 240 bis 250° erhitzt, blieb es beständig. Mit Salzsäure vereinigt es sich indefs zu einem in Alkohol und Chloroform leicht löslichen, in Wasser, Benzol, Aether, Ligroin schwer löslichen *Salze* $C_{27}H_{24}N_2 . 3HCl . 3H_2O$, welches in farblosen Tafeln vom Schmelzpunkt 220 bis 221° krystallisirt. Durch Ammoniak wird Hydrocinnamid daraus wieder abgeschieden. Das

(1) Ber. 1884, 982. — (2) Ber. 1884, 2169.

salzs. Salz bildet ein *Chloroplatinat*, welches die Zusammensetzung $(C_{27}H_{24}N_2HCl)_2 . PtCl_4$ zeigt. — Ferner beschrieb Peine eine Reihe von Verbindungen, die sich in üblicher Weise aus dem Producte der Einwirkung von *Blausäure* auf *Zimmtaldehyd*, dem *Phenyl-α-oxycrotonsäurenitril* $C_6H_5CH=CH-CH(OH)CN$ darstellen lassen. Dieses selbst, in Ligroin schwer löslich, schmilzt bei 75°. Die ihm entsprechende *Phenyl-α-oxycrotonsäure* ist die gewöhnliche; sie krystallisirt aus Wasser in langen platten Nadeln vom Schmelzpunkt 115 bis 116° (1). Ihr *Methyläther* $C_{10}H_9O_3(CH_3)$ siedet gegen 290°, der *Aethyläther* $C_{10}H_9O_3(C_2H_5)$ bei 295°. — *Phenyl-α-anilidocrotonsäurenitril* $C_6H_5CH=CH-CH(NHC_6H_5)CN$ schmilzt bei 130°; das daraus gewonnene *Amid* $C_6H_5CH=CH-CH(NHC_6H_5)CONH_2$ krystallisirt aus heifsem Wasser in dünnen, bei 171° schmelzenden Blättchen; die *Phenyl-α-anilidocrotonsäure*, $C_6H_5 C_3H_3(NHC_6H_5)CO_2H$, selbst setzt sich aus Benzol in mikroskopischen Blättchen vom Schmelzpunkt 154° ab. Sie ist in Wasser und Ligroin unlöslich. — Schliefslich berichtete Peine über eine synthetische *Darstellung* von *Zimmtaldehyd*. Ein Gemisch von 10 Thln. Benzaldehyd, 15 Thln. Acetaldehyd, 900 Thln. Wasser und 10 Thln. einer 10procentigen Natronlauge bleibt 8 bis 10 Tage bei 30° unter öfterem Umschütteln sich selbst überlassen; dann wird mit Aether extrahirt und der Extract im Vacuum rectificirt; unter 30 bis 40 mm Druck siedet Zimmtaldehyd bei 130°.

Th. Zincke und D. v. Hagen (2) stellten *Dibromzimmtaldehyd* $C_6H_5CHBrCHBrCHO$ und aus diesem durch Kochen mit essigs. Kalium *Monobromzimmtaldehyd* $C_6H_5CBrCHCO_2H$ dar. Der erstere Aldehyd besteht aus kleinen Nadeln, die gegen 160° unter Abgabe von Bromwasserstoff schmelzen. Durch Eintragen von Brom in Aether-, Chloroform-, Schwefelkohlenstofflösungen des Zimmtaldehyds läfst er sich leicht darstellen. Seine Umsetzungen mit Cyankalium, Silberacetat und -benzoat wurden nicht näher untersucht. — Monobromzimmtaldehyd krystallisirt aus Alkohol in compacten Tafeln, aus Aether in glänzenden,

(1) JB. f. 1875, 591. — (2) Ber. 1884, 1814.

monoklinen Prismen. Er schmilzt bei 72 bis 73°. Das Brom ist in ihm sehr fest gebunden, so dafs ein glatter Austausch nicht möglich ist. Mit *Phenylhydrazin* vereinigt er sich unter Wasseraustritt zu einer bei 129 bis 130° schmelzenden Substanz, welche in breiten gelben Blättern krystallisirt. Durch Nitration des Monobromzimmtaldehyds mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,5 bei 0° entstehen *Monobrom-α-nitrozimmtaldehyd* $C_6H_4(NO_2)C_2HBrCHO$ (gelbliche, in Alkohol relativ schwer lösliche Nädelchen vom Schmelzpunkt 136°; Phenylhydrazinverbindung, rubinroth, in Alkohol schwer löslich, bei 154° schmelzend) und *Monobrom-β-nitrozimmtaldehyd* (lange gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 96 bis 97°; die goldgelbe Phenylhydrazinverbindung schmilzt bei 134°). — Ein dem Benzoïn entsprechendes *Cinnamoïn* konnte nicht erhalten werden.

Nach A. Einhorn (1) condensirt sich *o-Mononitrozimmtaldehyd* (2) mit frisch destillirtem *Aldehyd* unter dem Einflusse verdünnter Natronlauge unter beträchtlicher Wärmeentwickelung zu *o-Mononitrocinnamylacroleïn*, $C_6H_4(NO_2)CH=CH-CH=CH-CHO$, welches aus Alkohol in schwefelgelben, bei 153° schmelzenden Krystallen erhalten wird. Es verbindet sich mit Disulfit, ebenso mit Brom und reducirt ammoniakalische Silberlösung.

E. Nordmann (3) hat *p-Carvakrotinsäurealdehyd* $C_{11}H_{14}O_2 = C_{10}H_{13}O-CHO$ aus *Carvacrol* (4) mit Hülfe von Natronlauge und Chloroform dargestellt (5) und beschreibt ihn als aus seideglänzenden weifsen Blättchen bestehend, die bei 96° schmelzen. Carvakrotinaldehyd löst sich schwer in heifsem Wasser und ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig; in verdünnter Schwefelsäure löst er sich mit grüngelber Farbe; von Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform wird er leicht aufgenommen. Mit Eisenchlorid entsteht keine Färbung; hieraus folgert Nordmann, dafs die Aldehydgruppe zur Hydroxylgruppe in die p-Stellung getreten

(1) Ber. 1884, 2026. — (2) JB. f. 1883, 970. — (3) Ber. 1884, 2632. — (4) JB. f. 1873, 181. — (5) Vgl. JB. f. 1883, 983.

sei und dem Aldehyd die Constitutionsformel $C_6H_2(CH_{3[1]}, OH_{[2]}, C_3H_{7[4]}, CO_2H_{[5]})$ zukomme.

---

**Ketone (Lactone).**

G. Chancel (1) empfiehlt, die von Ihm früher (2) beschriebene Einwirkung der Salpetersäure auf *Ketone* zur Aufklärung ihrer Constitution zu benutzen, da sich die Nitrogruppen stets an das kohlenstoffreichste der zwei durch Carbonyl verbundenen Radicale fixiren. Chancel erläutert Seinen Vorschlag durch folgendes Beispiel. *Propion* $C_2H_5COC_2H_5$ siedet bei 760 mm Druck bei 102,7°; bei 0° besitzt es die Dichte 0,8335 (auf Wasser von 4° bezogen); zwischen 0 und 35° beträgt der kubische Ausdehnungscoëfficient 0,000973. Bei der Oxydation des Ketons entstehen Propionsäure und Essigsäure. Dasselbe gilt für das isomere *Methylpropylketon* $CH_3COC_3H_7$, welches unter 762 mm Druck bei 102,4° siedet, bei 0° die Dichte 0,8264 und zwischen 0 und 35° den Ausdehnungscoëfficienten 0,000951 besitzt. Aus ersterem Keton entsteht bei Behandlung mit Salpetersäure *Dinitroäthan* $CH_3CH(NO_2)_2$, dessen gelbes Kaliumsalz $CH_3CK(NO_2)_2$ sich im Sonnenlicht roth färbt und im Dunkeln seine gelbe Farbe wieder annimmt; aus Methylprepylketon dagegen bildet sich *Dinitropropan* $C_2H_5CH(NO_2)_2$; das Kaliumsalz dieser Verbindung wird vom Lichte nicht verändert. — Zur Analyse dieser Dinitroalkyle eignen sich auch ihre Silbersalze sehr gut.

F. Canzoneri und G. Spica (3) fanden, daſs beim Erhitzen von *Aceton* mit Chlorzink und *Acetamid* oder *Formamid* neben geringen Mengen anderer Basen vorwiegend *Dehydrotriacetonamin* $C_9H_{15}N$ (4) entsteht. Wurden Acetamid und Aceton

(1) Compt. rend. **99**, 1053. — (2) JB. f. 1882, 453; vgl. auch JB. f. 1883, 1078. — (3) Gazz. chim. ital. **14**, 341. — (4) JB. f. 1875, 661; f. 1876, 687.

allein oder bei Gegenwart einiger Tropfen Schwefelsäure auf schliefslich 400° erhitzt, so bildete sich ein Gemenge wie es schien vorwiegend der *Basen* $C_{15}H_{23}N$, $C_{18}H_{27}N$, $C_{21}H_{31}N$, die jedoch nicht isolirt wurden. — Aus *Mesityloxyd* $C_6H_{10}O$, *Acetamid* und Chlorzink glauben Canzoneri und Spica ein *Oxyhydrocollidin* $C_8H_{13}NO$ (Siedepunkt 175 bis 180°) erhalten zu haben.

Nach E. Schatzky (1) entsteht beim Erwärmen eines Gemisches von *Aceton*, *Jodallyl* und primärem *Isobutyljodid* mit Zink ein zweifach-*butylirtes Allyldimethylcarbinol* $C_{16}H_{30}O$ (Siedepunkt 192 bis 196°) (2).

L. Claisen und A. C. Ponder's (3) Arbeit über *Condensation* des *Acetons* mit *aromatischen Aldehyden* und mit *Furfurol* ist nochmals ausführlicher publicirt worden (4).

E. Spiegler (5) stellte einige *Acetoxime* dar. *Diphenylenacetoxim* $C_6H_4=[-C(NOH)-]=C_6H_4$, aus *Diphenylenketon* (6) und salzs. Hydroxylamin erhalten, krystallisirt aus Alkohol in blafsgelben, bei 192° schmelzenden Nadeln; *p-Dioxyphenylacetoxim*, $C_6H_4(OH)C(NOH)C_6H_4(OH)$, aus *p-Dioxybenzophenon* (7) und Hydroxylamin dargestellt, wurde als langsam erstarrendes Oel gewonnen; *Phenyl-α-Naphtylacetoxim*, $C_6H_5C(NOH)C_{10}H_7$, aus Phenyl-α-Naphtylketon (8) und salzs. Hydroxylamin, ist gleichfalls ölförmig. Aus *Diphenylenketonoxyd* (9) und aus *Euxanthon* (10) dagegen konnten weder mit *Hydroxylamin* noch mit *Phenylhydrazin* stickstoffhaltige Verbindungen dargestellt werden. Spiegler glaubt deshalb, dafs diese zwei Substanzen keine Ketone, sondern Lactone seien; an Stelle der bis jetzt für sie üblichen Formel $C_6H_4=[-O-, -CO-]C_6H_4$ und $C_6H_3(OH)=[-CO-, -O-]=C_6H_3(OH)$ schlägt Er die nachstehenden vor: $C_6H_4=[-O-CO-]=C_6H_4$ und $C_6H_3(OH)=[-CO-O-]=C_6H_3(OH)$.

(1) J. pr. Chem. [2] 30, 216; Ber. (Ausz.) 1884, 8. — (2) JB. f. 1883, 863 f. — (3) Ann. Chem. 223, 137. — (4) JB. f. 1881, 624; vgl. auch JB. f. 1883, 976. — (5) Ber. 1884, 807; Monatsh. Chem. 5, 195; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 89, 680. — (6) JB. f. 1883, 988. — (7) JB. f. 1878, 630; f. 1880, 677. — (8) JB. f. 1873, 486. — (9) JB. f. 1883, 984. — (10) JB. f. 1883, 993.

F. O. Blümlein (1) hat durch Zusammenschmelzen von *Bromacetophenon* mit *Acetamid*, mit *Formamid* und mit *Benzamid Basen* erhalten, über deren Formeln und Constitution Er Näheres nicht angeben konnte. Während aus Dampfdichtebestimmungen und Analyse der Salze hervorzugehen scheint, dafs hier z. B. acetylirte oder benzoylirte Isoindole — also $CH_3CON=[-CH=C(C_6H_5)-]$ vorliegen, entspricht die Zusammensetzung der freien Basen solchen einfachen Formeln nicht. Die Acetylbase schmilzt bei 45° und siedet bei 241 bis 242°; die Formamidbase schmilzt bei 120°; die Benzamidbase schmilzt bei 102,5 bis 103,5° und siedet bei 338 bis 340°.

P. Klingel (2) stellte *Amidoacetophenon* (3) $CH_3COC_6H_4NH_2$ durch mehrstündiges Erhitzen von Anilin, Chlorzink und überschüssigem Essigsäureanhydrid am Rückflufskühler dar. Das auf analoge Weise gewonnene *Acetyl-o-Toluidin* $CH_3COC_6H_3(NH_2)CH_3$ krystallisirt in Nadeln oder Prismen, welche bei 102° schmelzen; sein *Chloroplatinat* $(C_9H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$ besteht aus schwerlöslichen gelben Nadeln.

A. Baeyer (4) stellte *o-Aethylamidoacetophenon* $CH_3COC_6H_4NHC_2H_5$ durch 20stündiges Erwärmen von o-Amidoacetophenon mit 2 Thln. Bromäthyl im Wasserbade und Destillation des von Bromäthyl befreiten Products mit Soda im Dampfstrome dar. Es ist ein gelbes, in Wasser ziemlich leicht lösliches Oel; zur Reinigung wird es in die gleichfalls ölige Nitrosoverbindung übergeführt und aus dieser durch Zinnchlorür wieder regenerirt. Das *Chloroplatinat* $C_{20}H_{28}O_2N_2Cl_6Pt$ krystallisirt in goldgelben Blättchen. In Indigo liefs sich diese Base nicht überführen. — *o-Benzylamidoacetophenon* $CH_3COC_6H_4NHC_7H_7$ (mittelst Benzylchlorid) krystallisirt aus mit Ligroïn versetztem Aether in wohlausgebildeten gelblichen Prismen vom Schmelzpunkt 79 bis 81°; es ist eine schwache Base, deren Salze schon durch Wasser zersetzt werden. *o-Nitrosobenzylamidoacetophenon* $CH_3COC_6H_4N(NO)C_7H_7$ krystallisirt aus Aether-Ligroïn in lan-

(1) Ber. 1884, 2578. — (2) Ber. 1884, 1613. — (3) JB. f. 1882, 946. — (4) Ber. 1884, 970.

gen, farblosen, bei 54 bis 55° schmelzenden Nadeln; durch concentrirte Schwefelsäure wird es in ein Gemenge von wahrscheinlich Indigo und *Benzylindigo* übergeführt.

Nach M. Ceresole's (1) Versuchen lassen sich nicht in allen *Ketonen* sämmtliche Ketoncarbonyle mit Hydroxylamin in Reaction bringen (2). Aus *Benzoylaceton* $C_6H_5COCH_2COCH_3$ (3) z. B. entsteht beim Kochen mit alkoholischem salzs. *Hydroxylamin* nur *Monoximidobenzoylaceton* $C_{10}H_{11}NO_2$, welches mit Hydroxylamin nicht weiter in Wechselwirkung gebracht werden konnte. Es besteht aus glänzenden, mit Wasserdampf flüchtigen, weifsen Schuppen, schmilzt bei 65,5 bis 66°, ist in Wasser unlöslich, löslich dagegen in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Auch weder von Säuren noch Alkalien wird es aufgenommen; bei seiner Zersetzung durch letztere bildet sich Essigsäure, aber keine Benzoësäure. — *Isonitrosobenzoylaceton* $CH_3CO-C(=NOH)COC_6H_5$ giebt, wenn es in wässerig-alkoholischer Lösung einige Zeit mit 2 Mol. freiem und 2 Mol. salzs. Hydroxylamin zusammensteht, auch nur die *Dioximidoverbindung* $CH_3-[C(NOH)]_2-COC_6H_5$, die in weifsen, bei 178° schmelzenden Nädelchen krystallisirt und sich in fixen Alkalien und überschüssigem Ammoniak mit gelber Farbe löst. Isonitrosobenzoylaceton konnte aus dem Benzoylacetessigäther durch Verseifen desselben und Behandeln mit salpetriger Säure nicht dargestellt werden; wohl aber durch Einwirkung der letzteren auf die Natriumverbindung des Benzoylacetons. Es krystallisirt aus heifsem Wasser in Nadeln vom Schmelzpunkt 123,5 bis 124°; in kaltem Wasser und in Ligroin ist es unlöslich; von Chloroform, Benzol u. s. w. wird es leicht aufgenommen. In Alkalien löst es sich mit gelber Farbe; durch Kohlensäure wird es aus ihnen wieder abgeschieden. Sein Silbersalz ist gelb gefärbt. Durch heifse Salzsäure wird es unter Abscheidung salzs. Hydroxylamins zersetzt.

V. v. Richter und H. Münzer (4) stellen *Benzolazoacetessigäther* (5) $C_6H_5N_2CH(COCH_3)CO_2C_2H_5$ aus Natriumacetessigäther

(1) Ber. 1884, 812. — (2) Vgl. JB. f. 1883, 1220 (Isonitrosoacetophenonaceton). — (3) JB. f. 1883, 988. — (4) Ber. 1884, 1926. — (5) JB. f. 1877, 770 (Azophenylacetessigsäure); f. 1878, 811 (Azobenzolacetessigsäure).

und Diazobenzoylchlorid dar. Nach Ihnen schmilzt er bei 75° (Züblin (JB. f. 1878, 811) hatte 59,5° angegeben). Beim Verseifen mit einer Lösung von Natron in verdünntem Alkohol bildet sich aus ihm vorübergehend benzolazoacetessigs. Natrium, dann *Benzolazoaceton* $C_6H_5N_2CH_2COCH_3$, welches aus Wasser oder Alkohol in gelben Nadeln oder Prismen vom Schmelzp. 148 bis 149° krystallisirt. Dasselbe besitzt einen eigenthümlichen Geruch, löst sich wenig in wässerigen Alkalien und bildet sich auch, wenn *Benzolazoacetessigsäure* auf 170 bis 180° erhitzt wird. Bei verschiedenen Versuchen, es zu oxydiren, wurden nur harzige Producte erhalten. — In analoger Weise wie die Benzolverbindung wurde *p-Toluolazoacetessigäther* $CH_3C_6H_4N_2CH(COCH_3)CO_2C_2H_5$ — gelbe, bei 69 bis 70° schmelzende, durch concentrirte Schwefelsäure von einer rothfärbenden Verunreinigung zu befreiende Nadeln —, *p-Toluolazoacetessigsäure* $CH_3C_6H_4N_2CH(COCH_3)CO_2H$ (Schmelzpunkt 188°) und *p-Toluolazoaceton* $CH_3C_6H_4N_2CH_2COCH_3$ dargestellt. Dieses Keton krystallisirt aus Alkohol in röthlichgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 112 bis 113°. — *Benzolazomalonsäureäther* $C_6H_5N_2CH(CO_2C_2H_5)$ konnte in reinem Zustande noch nicht erhalten werden.

A. Comey (1) erhielt *Phenylthiënylketon* $C_6H_5COC_4H_3S$ durch Behandeln von *Rohthiophen* (2) (20 Thln.), mit *Chlorbenzoyl* (25 Thln.) und Aluminiumchlorid (2 Thln.) in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 55°; der Siedepunkt liegt bei circa 300°. Mit *Hydroxylamin* reagirt dieses Keton sehr leicht unter Bildung von *Phenylthiënylacetoxim,* $C_6H_5C(NOH)C_4H_3S$, einer in glänzendweifsen Prismen vom Schmelzpunkt 91 bis 92° krystallisirenden Verbindung. Bei der Destillation des Ketons mit Natronkalk entstehen Thiophen, Benzol und Benzoësäure. Mit Isatin und Schwefelsäure giebt das Keton eine blaue, das Acetoxim eine violette Färbung.

A. Peter (3) stellte *Acetothiënon (Methylthiënylketon)* $C_4H_3SCOCH_3$ aus Rohthiophen, Acetylchlorid und Aluminiumchlorid dar. Zweckmäfsig läfst man die Reaction bei gewöhnlicher

(1) Ber. 1884, 790. — (2) JB. f. 1883, 1770. — (3) Ber. 1884, 2643.

Temperatur und Gegenwart von Petroläther verlaufen. Acetothiënon ist ein farbloses, wasserhelles Oel, welches bei 213,5° (corr.) siedet und bei 24° das spec. Gewicht 1,167 besitzt. Es bleibt bei — 15° noch flüssig; mit Schwefelsäure und Isatin giebt es eine indopheninblaue Färbung. Mit Hydroxylamin vereinigt es sich unter Wasseraustritt zu *Thiënylmethylacetoxim* $C_4H_3SC(NOH)CH_3$, blendend weiſse, bei 110° schmelzende Krystalle; mit Phenylhydrazin zu *Acetothiënonphenylhydrazin* $C_4H_3SC(=N-NHC_6H_5)CH_3$, hellgelbe, zu Büscheln vereinigte Nädelchen, die bei 96° schmelzen. Bei der Oxydation des Acetothiënons mit alkalischem Permanganat entsteht eine *Thiophencarbonsäure (Thiophensäure)* $C_4H_3SCO_2H$, die bei 124,5° schmilzt (α-Thiophencarbonsäure schmilzt bei 118°; β-Thiophencarbonsäure bei 126,5°; vgl. JB. f. 1883, 1771). Bei der Nitrirung des Acetothiënons mit stark gekühlter rauchender Salpetersäure bilden sich zwei *Nitroacetothiënone* $C_6H_5SO(NO_2)$; das eine, schwerer lösliche, krystallisirt in hellgelben, bei 122,5° schmelzenden Prismen; das andere besteht aus kleinen glänzenden Blättchen und schmilzt bei 86°.

C. Paal (1) fand, daſs *Acetylchlorid* bei Gegenwart von Zinkstaub auf eine ätherische Lösung von *Benzophenon* sehr heftig, unter Bildung von α- oder β-*Benzpinakolin* (2) $C_{26}H_{20}O$, je nachdem man nur die theoretische Menge Acetylchlorid oder das Vierfache derselben anwendet, einwirkt : $2(C_6H_5)_2CO + 2C_2H_3OCl + Zn = ZnCl_2 + (C_2H_3O)_2O + (C_6H_5)_2{=}C{=}[-O-]{=}C{=}(C_6H_5)_2$. Die Ausbeuten sind fast quantitative.

K. Elbs und E. Larsen (3) gewannen *p-Xylylphenylketon* $C_6H_3(CH_3)_{2[1,4]}(COC_6H_5)_{[5]}$ durch Erwärmen von p-Xylol, Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid auf dem Wasserbade. Es krystallisirt, am besten aus Alkohol, in groſsen wasserhellen Prismen vom Schmelzpunkt 36°; bei 303° destillirt es unzersetzt. Gegen Oxydationsmittel, sowie gegen concentrirte Schwefelsäure ist das Keton auffallend beständig; wird es mehrere Tage

(1) Ber. 1884, 911. — (2) JB. f. 1878, 634. — (3) Ber. 1884, 2847.

im Sieden erhalten, so condensirt es sich unter Wasserverlust zu *Methylanthracen* $C_6H_4{=}C_2H_2{=}C_6H_3(CH_3)$ (Schmelzpunkt 200°).

Fr. R. Japp und S. C. Hooker (1) berichteten über die gleichzeitige Einwirkung von *Aldehyden* und Ammoniak auf *Diketone*, speciell auf *Benzil*. Nach früheren (2) Mittheilungen kann dieselbe im Allgemeinen nach folgenden zwei Gleichungen verlaufen: I) X–CO–CO–X + R–CHO + $NH_3$ =

$$\begin{array}{l}X{-}C{-}O\\ \quad\| \\ X{-}C{-}N\end{array}\!\!>\!C{-}R + 2\,H_2O \text{ und } X{-}CO{-}CO{-}X + R{-}CHO + 2\,NH_3 =$$

$$\begin{array}{l}X{-}C{-}NH\\ \quad\| \\ X{-}C{-}\ N\end{array}\!\!>\!C{-}R + 3\,H_2O;$$

jetzt zeigten Sie, daſs auch noch eine dritte Art der Einwirkung statthaben kann, gemäſs nachstehendem Schema: III) X–CO–CO–X + 2 R–CHO + 2 $NH_3$ = X–CO–NH–CH(–R)–CH(–R)–NH–CO–X + 2 $H_2O$. — Beim Einleiten von Ammoniak in eine warme alkoholische Lösung gleicher Theile *Benzil* und *Salicylaldehyd* scheidet sich die Verbindung $C_{28}H_{24}N_2O_4$ = $C_6H_5CO{-}NH{-}CH(C_6H_4OH){-}CH(C_6H_4OH){-}NH{-}COC_6H_5$, *Dibenzoyl-dioxystilbenamin*, als gelbes krystallinisches Pulver ab. Durch Ausfällen mit Alkohol aus ihrer heiſsen Lösung in Phenol wird sie rein und weiſs, in mikroskopischen Platten, erhalten. Sie färbt sich bei 260° dunkel und schmilzt über 300°; in allen gebräuchlicheren Lösungsmitteln ist sie fast unlöslich. In caustischen Alkalien löst sie sich und bleibt, wenn eine solche Lösung mehrere Tage gekocht wird, fast ganz unverändert. Durch schmelzende Alkalien wird sie in Salicylsäure, Benzoësäure und Ammoniak zerlegt. Beim Erhitzen dieser Substanz mit concentrirter Salzsäure auf 210° findet Verharzung statt; bei Anwendung verdünnter Salzsäure dagegen entstehen *Dioxystilbendiamin* und Benzoësäure: $C_{28}H_{24}N_2O_4 + 2\,H_2O$ = $2\,C_6H_5CO_2H + C_6H_4(OH){-}CH(NH_2){-}CH(NH_2){-}C_6H_4(OH)$. Die Base krystallisirt aus Benzol in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 180,5°; sie ist unlöslich in Wasser, löslich in cau-

(1) Chem. Soc. J. 45, 62; Ber. 1884, 2402. — (2) JB. f. 1881, 653; f. 1882, 787 ff.; f. 1883, 736.

stischen Alkalien. Ihr *Chloroplatinat* $C_{14}H_{16}N_2O_2 . 2 HCl . PtCl_4, 4 H_2O$ besteht aus orangerothen tafelartigen Krystallen von rhombischem Umrifs; das *salzs. Salz* ist ein in concentrirter Salzsäure schwer lösliches Krystallpulver; das neutrale *Sulfat* krystallisirt in leicht löslichen Prismen; das *Pikrat*, gelbe Nadeln, ist in Wasser sehr schwer löslich. Beim Schmelzen mit Aetznatron liefert die Base, als einziges organisches Spaltungsproduct, Salicylsäure. Durch salpetrige Säure wird die Base zum weitaus gröfsten Theile verharzt. Durch Essigsäureanhydrid läfst sie sich, je nach der Dauer der Einwirkung, in 2 Acetylderivate überführen. *Diacetyldioxystilbendiamin* $C_{18}H_{20}N_2O_4 = C_6H_4(OH)$ $-CH(NHC_2H_3O)-CH(NHC_2H_3O)-C_6H_4(OH)$ ist ein weifses, in den meisten Lösungsmitteln fast unlösliches, über 300° schmelzendes Krystallpulver, welches sich auch leicht aus dem *Tetraacetyldioxystilbendiamin* $C_{22}H_{24}N_2O_6 = C_6H_4(OC_2H_3O)-CH(NHC_2H_3O)-CH(NHC_2H_3O)-C_6H_4(OC_2H_3O)$ durch Kochen mit verdünnter Kalilauge oder Erwärmen mit concentrirter Salzsäure gewinnen läfst. Dieses Tetraacetylderivat entsteht auch, neben Benzoësäureanhydrid, wenn das ursprüngliche Condensationsproduct $C_{28}H_{24}N_2O_4$ mit Essigsäureanhydrid längere Zeit erhitzt wird. Es krystallisirt aus Eisessig in kleinen farblosen Prismen, die bei 216 bis 219° schmelzen. Aus Alkohol scheidet es sich in langen dünnen Prismen von der Zusammensetzung $C_{22}H_{24}N_2O_6, C_2H_6O$ ab. Durch Erhitzen mit concentrirter Kalilauge wird die Tetraacetylverbindung in Dioxystilbendiamin übergeführt, ebenso, wenn man sie mit concentrirter Salzsäure unter Druck auf 130° erhitzt. — Wird das Condensationsproduct $C_{28}H_{24}N_2O_4$ mit dem zweifachen Gewicht Essigsäureanhydrid nur so lange (circa 6 Stunden) erhitzt, bis es sich völlig gelöst hat, so verwandelt es sich in *Diacetyldibenzoyldioxystilbendiamin* $C_{28}H_{22}(C_2H_3O)_2N_2O_4$, welches aus Eisessig in farblosen, rhombischen, bei 225 bis 227° schmelzenden Blättchen krystallisirt. — *Tetrabenzoyldioxystilbendiamin* $C_{28}H_{22}(C_7H_5O)_2N_2O_4$, läfst sich sowohl aus dem Dioxystilbendiamin als wie aus dessen Dibenzoylderivate durch Benzoësäureanhydrid erhalten. Aus Eisessig krystallirst es in farblosen, mikroskopischen, bei 246 bis 248°

schmelzenden mikroskopischen Blättchen; beim Erhitzen mit Alkalien geht es in die Dibenzoylverbindung zurück. — Aus *Furfurol*, *Benzil* und *Ammoniak* entstehen bei Gegenwart von Alkohol zwei isomere *Verbindungen* $C_{24}H_{20}N_2O_4$ : $2\ C_5H_4O_2 + C_{14}H_{10}O_2 + 2\ NH_3 = C_{24}H_{20}N_2O_4 + 2\ H_2O$; die eine ist in Alkohol unlöslich und besteht aus einem weifsen Pulver, welches über 300° schmilzt; die andere krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 246°.

Nach Br. Lachowitz (1) geht *Dichlorbenzil* $C_6H_5CCl_2CO C_6H_5$, dessen Schmelzpunkt bei 61° liegt, bei Reduction mit verdünnter Essigsäure und Eisenfeilen successive in *Benzoïnchlorid* $C_6H_5CClHCOC_6H_5$ und in *Desoxybenzoïn* $C_6H_5CH_2COC_6H_5$ über. Das Benzoïnchlorid ist eine gelbe dickliche Flüssigkeit, die sich in Alkalien nicht löst und bei der Destillation zersetzt. Unter 0° erstarrt sie. — *Tolantetrachlorid* $C_6H_5CCl_2CCl_2C_6H_5$ lieferte bei Reduction mit Eisenpulver und Essigsäure *Tolandichlorid* $C_6H_5CCl{=}CClC_6H_5$.

P. Golubeff (2) erhielt bei der Reduction des *Isodinitrobenzils* (3) $C_{14}H_8(NO_2)_2O_2$ eine in silberglänzenden rhombischen Blättchen krystallisirende Substanz $C_{14}H_{10}N_2$, welche bei 250° ohne zu schmelzen sublimirt; im geschlossenen Rohr findet gegen 380° Schmelzung statt. Sie ist neutral, löst sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur schwer und giebt mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,3 eine blaue Färbung. Die *Benzoyl*verbindung $C_{14}H_8N_2(C_6H_5CO)_2$ krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 239,5 bis 240,5°; aus Benzol krystallisirt sie in glänzenden Nadeln, die 1 Mol. Krystallbenzol enthalten. Golubeff giebt der Verbindung $C_{14}H_{10}N_2$ nachstehende Constitutionsformel: $(\overline{NH{-}C_6H_4{-}C{\equiv}C{-}C_6H_4{-}NH})$.

Nach C. Graebe und Ph. Guye (4) bildet sich *Diphtalyl* $C_{16}H_8O_4$ sehr leicht und reichlich bei sechsstündigem Erhitzen eines Gemenges von *Phtalsäureanhydrid* und *Phtalid* bis zum

(1) Ber. 1884, 1161. — (2) Ber. (Ausz.) 1884, 581; Bull. soc. chim. [2] 42, 323 (Corresp.). — (3) JB. f. 1881, 616. — (4) Ber. 1884, 2851.

Sieden: $C_6H_4C_2O_3$ + $C_6H_4$=(-$CH_2$-, -O-)=O = $C_6H_4$=(-CO-O-)=C=C=(-O-CO-)=$C_6H_4$ + $H_2O$. An Stelle von Phtalsäure kann man auch Thiophtalsäure anwenden (1).

E. Nölting und Kohn (2) stellten *Terephtalophenon* $C_6H_4(COC_6H_5)_2$ aus Terephtalylchlorid und Benzol mit Hülfe von Aluminiumchlorid dar. Es ist weiſs, krystallinisch, in Alkohol und Aether löslich und wird selbst von alkoholischem Alkali nicht angegriffen.

E. Louise (3) erhielt *Dibenzoylmesitylen*, $C_6H(CH_3)_3(COC_6H_5)_2$, indem Er das früher beschriebene Monobenzoylmesitylen (4) mit Benzoylchlorid und Aluminiumchlorid auf 150° erhitzte. Zur Reinigung muſs das neue Product im Vacuum rectificirt werden, wobei es gegen 300° übergeht. Es ist farblos, löslich in Aether, Alkohol, Petroläther u. s. w.; es schmilzt bei 117°; aus einer Mischung von Aceton und Chloroform krystallisirt es in Prismen mit rhombischer Basis.

M. B. Chanlaroff (5) beschrieb das *Butyrolacton* $C_4H_6O_2$ = $CH_2$=(-$CH_2$-, -$CH_2$-CO-)=O und das *α-Aethylbutyrolacton* $C_6H_{10}O_2$ = $C_2H_5CH$=(-$CH_2$-$CH_2$-, -CO-)=O. Das erste wurde durch Verseifen von *Oxäthylacetessigäther* $CH_3COCH(CH_2CH_2OH)CO_2C_2H_5$ mit Barythydrat und dieser Aether, eine bei der Destillation sich zersetzende Flüssigkeit, durch Einwirkung von *Aethylenchlorhydrin* $CH_2ClCH_2OH$ auf *Natriumacetessigäther* dargestellt (6). Das Butyrolacton, dessen Reindarstellung, wegen der im Uebrigen auf das Original verwiesen sei, ziemlich schwierig und langwierig ist, besteht aus einer leicht beweglichen, bei 201 bis 203° siedenden Flüssigkeit, die sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether löst. Aus seiner nicht zu verdünnten wässerigen Lösung wird es auf Zusatz von kohlens. Alkali abgeschieden; mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich; mit kohlens. Alkali oder, schneller, mit Barythydrat erhitzt, geht

(1) Vgl. diesen Bericht: Graebe und Zschokke. — (2) Bull. soc. chim. [2] 42, 339 (Ausz.). — (3) Compt. rend. 98, 151. — (4) JB. f. 1883, 995. — (5) Ann. Chem. 226, 325; vgl. die Vorrede von R. Fittig zu diesen Arbeiten, Ann. Chem. 226, 322. — (6) Vgl. JB. f. 1878, 706.

es in Salze der *γ-Oxybuttersäure* (1) über; beim Erhitzen mit Wasser erleidet es bis zu 20,8 Proc. dieselbe Umsetzung. Die *γ-Oxybuttersäure* $CH_2(OH)CH_2CH_2COOH$, die sich auch primär beim Verseifen des Oxyäthylessigäthers bildet, ist eine farblose, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit; sie wird bei —17° noch nicht fest; schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller und vollständiger in der Wärme zerfällt sie in Wasser und das Lacton. Ihr *Baryumsalz* $(C_4H_7O_3)_2Ba$ ist eine farblose, gummiartige, sehr hygroskopische Masse. — *α-Aethylbutyrolacton*, $C_6H_{10}O_2$, aus *Oxyäthyläthylacetessigäther* (welcher aus Natriumäthylacetessigäther und Aethylenchlorhydrin, jedoch nicht in reinem Zustande gewonnen wurde) durch Verseifen mit Barythydrat dargestellt, ist farblos, leicht beweglich; es siedet unzersetzt bei 215°; bei —17° bleibt es noch flüssig. Bei 16° besitzt es die Dichte 1,0348. Es ist leicht löslich in Aether und in Alkohol; 1 Thl. löst sich bei 0° in 10 bis 11 Vol.-Thln. Wasser. Beim Erwärmen trübt sich die wässerige Lösung; erst bei 80 bis 90° wird sie wieder klar. Beim Erkalten erscheint die Trübung wieder, um bei 0° abermals zu verschwinden. Durch kohlens. Alkali wird das Lacton aus der wässerigen Lösung abgeschieden; mit Wasserdämpfen ist es flüchtig; beim Kochen mit Carbonaten, rascher mit Barythydrat geht es in Salze der *α-Aethyl-γ-oxybuttersäure* $C_2H_5CH(CH_2CH_2OH)CO_2H$ über. Diese besteht aus einer farblosen, sauer reagirenden dicklichen Flüssigkeit, die bei — 17° nicht fest wird. In der Wärme geht sie sehr leicht unter Wasserverlust wieder in das Lacton über; durch Salzsäure wird diefs auch in wässeriger warmer Lösung bewirkt. Das *Baryumsalz* $(C_6H_{11}O_3)_2Ba$ scheidet sich aus Alkohol krystallinisch ab; das *Calciumsalz* $(C_6H_{11}O_3)_2Ca + {}^1/_2\ H_2O$ krystallisirt sehr leicht; das *Silbersalz* $C_6H_{11}O_3Ag$ krystallisirt aus heifsem Wasser in feinen, weifsen, lichtempfindlichen Nadeln. — *α*-Aethylbutyrolacton geht beim Erhitzen mit Wasser zu weit geringerem Theile in die Oxysäure über, wie Butyrolacton.

(1) Vgl. JB. f. 1882, 837 f.

Nach M. Rühlmann und R. Fittig (1) geht *Valerolacton* (2) beim Erhitzen mit Wasser höchstens bis zu 6,6 Proc. in Oxyvaleriansäure über; noch beständiger erwies sich unter gleichen Umständen *Isocaprolacton* (3). Von *Jodwasserstoff* wird das zuerst genannte Lacton (bei Gegenwart rothen Phosphors) erst bei 220 bis 250° angegriffen, unter Bildung von Valeriansäure und einer öligen Substanz (4). Nach R. Fittig (5) entstehen durch Vereinigung von *Phenylbutyrolacton* (6) mit *Halogenwasserstoffen* dieselben Substanzen, wie aus diesen und Phenylisocrotonsäure (7). — Mit *Ammoniak* verbindet sich *Phenylbutyrolacton* zu $C_{10}H_{13}NO_2$ (entweder $C_6H_5CH(NH_2)CH_2CH_2CO_2H$ oder $C_6H_5CH(OH)CH_2CH_2CONH_2$), welches aus Alkohol in grofsen wasserhellen Krystallen erhalten wird. Aus Wasser krystallisirt die Verbindung mit 1 Mol. Krystallwasser. Wasserfrei schmilzt sie bei 85 bis 86°; bei höherer Temperatur färbt sie sich violettroth; bei 170° — und ebenso beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure — zerfällt sie in Ammoniak und das Lacton. Mit Chlorwasserstoff liefert sie ein weifses krystallisirendes Salz, welches durch Wasser unter Abscheidung von Lacton zersetzt wird.

Nach R. Fittig (8) vereinigen sich wahrscheinlich *Caprolacton* und *Valerolacton* in alkoholischer Lösung mit je 1 Mol. *Natriumalkoholat*. Nach längerem Erhitzen dieser Lösungen im Wasserbade scheiden sich auf Zusatz von Salzsäure schwere Oele ab, die durch Condensation von 2 Mol. Lacton unter Austritt von 1 Mol. Wasser entstanden sind. Beim Caprolacton entsteht die Substanz $C_{12}H_{18}O_3$, beim Valerolacton $C_{10}H_{14}O_3$; diese Körper gehen bei längerem Erhitzen mit verdünnter Natronlauge in einbasische *Säuren* $C_{12}H_{20}O_4$ resp. $C_{10}H_{16}O_4$ über, die mit den ursprünglichen Lactonen polymer sind. Bei längerem Kochen ihrer wässerigen Lösungen oder bei kurzem Erwärmen mit ver-

(1) Ann. Chem. 226, 343. — (2) JB. f. 1881, 741. — (3) JB. f. 1881, 738. — (4) Vgl. auch JB. f. 1876, 568 f. (Brenzterebinsäure gegen Jodwasserstoff; die sogenannte erstere erwies sich später als Isocaprolacton). — (5) Ber. 1884, 201. — (6) JB. f. 1883, 984. — (7) JB. f. 1883, 1116. — (8) Ber. 1884, 3012.

dünnter Salzsäure zerfallen diese Säuren unter Verlust von Kohlensäure zu $C_{11}H_{20}O_2$ (Siedepunkt 209°) und $C_9H_{16}O_2$ (Siedepunkt 169,5°), die auch direct aus den Verbindungen $C_{12}H_{18}O_3$ und $C_{10}H_{14}O_3$ durch Salzsäure gewonnen werden können. Diese Verbindungen nähern sich in ihrem Verhalten den Aldehyden oder Ketonen.

Im *Holzessig* fand M. Grodzki (1) *Valerolacton* $C_5H_8O_2$ (2).

H. Kiliani und S. Kleemann (3) haben aus der *Gluconsäure* durch Reduction mit Jodwasserstoff und rothem Phosphor bei 100° das normale *Caprolacton* (4) erhalten und dadurch den Nachweis geführt, dafs sie, ebenso wie die *Dextrose,* aus der sie so leicht entsteht, eine normale Kohlenstoffkette enthält, was nach den Angaben Scheibler's über die Verwandlung von Dextrose in Mannit wieder zweifelhaft geworden war (5). Durch weitere Behandlung des Caprolactons mit Jodwasserstoff und Phosphor bei 160° liefs es sich nur zum kleinsten Theile zu *Capronsäure* verwandeln. — Aus Wasser krystallisirt das *Kalksalz* der *Gluconsäure* wasserfrei, aus verdünntem Alkohol mit 1 Mol. Wasser (6). — Zur *Darstellung der Gluconsäure* $CH_2(OH)-[CH(OH)]_4-COOH$ (7) trägt man 5 Thle. Brom in eine kalte Lösung von 1 Thl. Stärkezucker in 5 Thln. Wasser ein, schüttelt, bis das freie Brom verschwunden ist, erhitzt dann, um die letzten Theile desselben zu verjagen und giebt später zu der wieder erkalteten Flüssigkeit genau so viel Bleicarbonat, als der vorhandenen Bromwasserstoffsäure entspricht. Die Flüssigkeit wird eingeengt, vom Bromblei getrennt, successive mit Silberoxyd und Schwefelwasserstoff behandelt und schliefslich eingedampft. Hierbei verwandelt sich die Gluconsäure zum grofsen Theil in ein *Lacton.*

A. Basler (8) setzte Seine Untersuchungen (9) über einige Derivate der *p-Nitrozimmtsäure* fort, auf deren Einzelheiten hier allerdings nicht eingegangen werden kann. Das bei Einwirkung von überschüssigem Ammoniak auf *p-Nitrophenyl-β-brompropion-*

(1) Ber. 1884, 1369. — (2) JB. f. 1881, 741. — (3) Ber. 1884, 1296. — (4) JB. f. 1881, 739. — (5) JB. f. 1883, 1365. — (6) JB. f. 1883, 1095. — (7) Vgl. JB. f. 1880, 1009. — (8) Ber. 1884, 1494. — (9) JB. f. 1883, 1182.

*säure* oder *p-Nitrophenyl-β-Lacton* entstehende, schon früher erwähnte sog. β-Alanin schmilzt bei 166 bis 167° und ist nach Basler wahrscheinlich ein *Nitrophenyllactamid* $C_6H_4(NO_2)CH(OH)CH_2CONH_2$. Läfst man an Stelle von Ammoniak Anilin auf die Säure wirken, so bildet sich nur deren Anilinsalz, welches sich in Soda und Ammoniak mit gelber Farbe unter Bildung von *Salzen* der *p-Nitrophenyl-β-anilidopropionsäure* $C_6H_4(NO_2)CH(NHC_6H_5)CH_2COOH$ löst. Diese selbst krystallisirt aus Alkohol in orangegelben Krystallen vom Schmelzpunkt 120 bis 122°. Sie bildet sich auch neben einem bei 176 bis 178° schmelzenden Körper aus Anilin und dem p-Nitrophenyl-β-Lacton.

G. Praufsnitz (1) stellte durch Einleiten von Bromwasserstoff in eine eisessigsaure Lösung der *m-Nitrozimmtsäure* (2) *m-Nitrophenyl-β-brompropionsäure* $C_6H_4(NO_2)CHBrCH_2CO_2H$ dar. Sie schmilzt bei 96°, ist in Petroläther unlöslich, wird von Toluol und Ligroin nur schwer, leichter von Benzol und verdünntem Alkohol, leicht von Eisessig, Chloroform, Aether und absolutem Alkohol aufgenommen. Durch kochendes Wasser wird sie der Hauptmenge nach zu *m-Nitrostyrol*, aufserdem zu Nitrozimmtsäure und *Nitrophenylmilchsäure* verwandelt; überschüssiges Alkali erzeugt aus ihr m-Nitrozimmtsäure. Kocht man diese feingepulverte Säure mit der zu ihrer Neutralisation erforderlichen Menge kohlens. Natriums, so bilden sich m-Nitrostyrol, m-Nitrophenylmilchsäure und Nitrozimmtsäure; in der Kälte dagegen entsteht unter sonst gleichen Bedingungen das *m-Nitrophenylmilchsäure-β-Lacton* $C_6H_4(NO_2)CH{=}({-}CH_2{-}CO{-}O{-})$, kleine Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 98° liegt; in höherer Temperatur tritt Zerfall in m-Nitrostyrol und Kohlensäure ein. — *m-Nitrostyrol* $C_8H_7NO_2$ ist ein gelbes, wie Zimmt riechendes Oel, welches bei — 15° krystallinisch erstarrt; der Schmelzpunkt liegt bei — 5°. Mit Brom vereinigt es sich zu *Dibrom-m-nitrostyrol* $C_8H_7(NO_2)Br_2$, welches bei 78 bis 79° schmilzt. — *Nitrophenyl-*

(1) Ber. 1884, 595; über die entsprechenden o-Verbindungen vgl. JB. f. 1873, 1178. — (2) JB. f. 1880, 865.

*$\beta$-milchsäure* $C_6H_4(NO_2)CH(OH)CH_2CO_2H$ scheidet sich aus Wasser, in welchem sie ziemlich leicht löslich ist, in weißen, fettglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 105° ab. Durch Bromwasserstoff wird sie bei 140° in Nitrophenylbrompropionsäure zurückverwandelt. Das *Barytsalz* der Nitrophenylmilchsäure krystallisirt in strahlig geordneten Nadeln, das *Bleisalz* in fettglänzenden Blättchen.

A. Einhorn und W. Heſs (1) stellten auf folgende Weise *Isopropyl-o-nitrophenylmilchsäure-$\beta$-Lacton* $C_3H_7C_6H_3(NO_2)CH=(-O-, -CH_2-)=CO$ dar. *Cumenylacrylsäure* (2) $C_3H_7C_6H_4CH$ $CHCO_2H$ wurde unter Abkühlung mit rauchender Salpetersäure nitrirt. Hierbei entsteht neben der schwer löslichen p-Nitrozimmtsäure und einer sehr leicht löslichen Säure vom Schmelzpunkt 126 bis 127° die *o-Nitrocumenylacrylsäure* $C_6H_3(C_3H_7)_{[1]}$ $(NO_2)_{[3]}C_2H_2CO_2H_{[4]}$, welche, aus ihrem krystallisirbaren Barytsalze abgeschieden, in langen, glänzenden, weingelben Nadeln vom Schmelzpunkt 156 bis 157° krystallisirt. Diese wurde mit Eisessig, welcher bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigt worden war, auf 100° erhitzt und dadurch in *p-Isopropyl-o-nitrophenyl-$\beta$-brompropionsäure* $C_6H_3(C_3H_7, NO_2)CHBrCH_2CO_2H$ übergeführt. Letztere Säure, welche aus Benzol in seideglänzenden Prismen krystallisirt und bei 127° schmilzt, geht sehr leicht, am besten bei Anwendung von fast nicht überschüssiger Soda, in das *p-Isopropyl-o-nitrophenylmilchsäure-$\beta$-Lacton* über. Neben dem Lacton entstehen in untergeordneter Menge auch Isopropylnitrostyrol (S. 1063), ferner Nitrocumenylacrylsäure und Isopropylnitrophenylmilchsäure. Das Lacton besteht aus harten, matten, farblosen Krystallen, schmilzt bei 73° und zerfällt bei höherer Temperatur wesentlich in Kohlensäure und *Isopropylnitrostyrol* $C_6H_3(C_3H_7, NO_2)CH=CH_2$. Durch Ammoniak geht das Lacton, ebenso wie die oben beschriebene Brompropionsäure, in *p-Isopropyl-o-nitrophenyllactamid* $C_6H_3$ $(C_3H_7, NO_2)CH(OH)CH_2CONH_2$ über, eine aus Alkohol in schwach grünlichgelben Prismen vom Schmelzpunkt 150° kry-

(1) Ber. 1884, 2015. — (2) JB. f. 1877, 790.

stallisirende Verbindung. Aus der Brompropionsäure oder aus dem Lacton läßt sich durch Erhitzen derselben mit überschüssigem Alkali neben Isopropylnitrostyrol die schon erwähnte *p-Isopropyl-o-nitrophenylmilchsäure* $C_6H_3(C_3H_7, NO_2)CH(OH)CHCO_2H$ darstellen. Sie entsteht auch beim Erhitzen des Lactamids mit mäßig concentrirten Säuren. Aus schwach angesäuertem Wasser krystallisirt sie in silberglänzenden Blättchen von schwach weingelber Farbe, die bei 119 bis 120° schmelzen. — Das obige Isopropylnitrostyrol *(p-Isopropyl-o-nitrostyrol)* ist ein angenehm riechendes gelbliches Oel, das sich sehr bald braun färbt und verharzt. — *o-Nitrocuminaldehyd* $C_3H_7C_6H_3(NO_2)CHO$, durch Oxydation der Nitrocumenylacrylsäure mit Kaliumpermanganat in der Kälte nach der für o-Nitrobenzaldehyd (1) angegebenen Methode erhalten, ist ölförmig; mit Aceton und Natronlauge liefert er *Diisopropylindigo.*

---

### Campher und Verwandtes.

P. Cazeneuve (2) erhielt *Trichlorcampher* $C_{10}H_{13}Cl_3O$ durch Einleiten von Chlor in Monochlorcampher, der auf dem Wasserbade zum Schmelzen erhitzt war. Er besteht aus kleinen weißen Krystallen, die sich nicht in Wasser, aber sehr leicht in den übrigen Lösungsmitteln lösen. Der Schmelzpunkt liegt bei 54°; das spec. Drehungsvermögen ist $[\alpha]_j = +64°$.

Derselbe (3) hat in den Mutterlaugen des früher beschriebenen *Monochlornitrocamphers* (4) noch eine mit ihm *isomere* Verbindung aufgefunden, eine weiche, weiße, krystallinische Substanz, campherartig riechend, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether. Ihr Drehungsvermögen ist $[\alpha]_j = +17°$; der Schmelzpunkt liegt über 200°; durch Reductions-

(1) Vgl. diesen Bericht S. 1038. — (2) Compt. rend. 99, 609. — (3) Compt. rend. 98, 306; Bull. soc. chim. [2] 42, 285. — (4) JB. f. 1883, 998.

mittel entsteht aus ihr derselbe Mononitrocampher, wie aus der isomeren Verbindung.

Nach Demselben (1) besitzt der *Monobromnitrocampher* (2) das spec. Drehungsvermögen $[\alpha]_j = -27^0$.

J. Kachler's und F. V. Spitzer's (3) Arbeit über die Darstellung von *Oxycampher* aus *β-Dibromcampher* wurde bereits besprochen (4).

Nach E. Nägeli (5) erweist sich das von Ihm früher (6) beschriebene *Camphoroximanhydrid* $C_9H_{15}{\equiv}({=}C{=}){\equiv}N$ gegen Salzsäure und gegen wässeriges Kali ganz ungemein beständig; durch alkoholisches Kali dagegen wird es bei 5- bis 6stündigem Erhitzen in eine ölige, nicht näher untersuchte Verbindung und in *Isocamphoroxim* $C_{10}H_{17}NO$, vielleicht $C_9H_{16}{=}C{=}N{-}OH$ oder $C_9H_{15}(OH){=}C{=}NH$, übergeführt, welches in Blättchen vom Schmelzpunkt 125° krystallisirt. Es ist in Aether, Alkohol, heifsem Wasser und in concentrirten Säuren löslich, läfst sich zum Theil unzersetzt destilliren, ist geruchlos, wird von Alkalien nicht aufgenommen und läfst sich durch Natriumalkoholat und Jodmethyl nicht methyliren.

H. Goldschmidt und R. Zürrer (7) setzten die Untersuchung von Nägeli (s. o.) über *Camphoroximanhydrid* und *Isocamphoroxim* fort. Das Anhydrid vereinigt sich mit *Hydroxylamin* zu einer amidoximartigen Verbindung $C_{10}H_{18}N_2O$, welche in weifsen, bei 101° schmelzenden Blättchen krystallisirt und sich sowohl in Säuren wie in Alkalien löst. Da nun das Anhydrid bei fortgesetztem Behandeln mit alkoholischem Kali in eine Säure, die *Campholensäure* (Siedepunkt 254 bis 255°) übergeht: $C_{10}H_{15}N + 2H_2O = NH_3 + C_{10}H_{16}O_2$, so nehmen Goldschmidt und Zürrer an, das Camphoroximanhydrid sei *Campholensäurenitril* $C_9H_{15}CN$, das Isocamphoroxim dagegen *Campholensäureamid* $C_9H_{15}CONH_2$. In der That entsteht die letztgenannte Substanz beim Erhitzen von *campholens. Ammoniak*

(1) Bull. soc. chim. [2] 42, 69. — (2) JB. f. 1880, 726. — (3) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 88, 345. — (4) JB. f. 1883, 999. — (5) Ber. 1884, 805. — (6) JB. f. 1883, 681. — (7) Ber. 1884, 2069.

auf 250° und läfst sich durch wasserentziehende Mittel (Fünf fach-Schwefelphosphor) in Camphoroximanhydrid überführen. Die Constitution des *Camphoroxims* selbst bleibt hiernach, da Acetoxime sich nicht in Nitrile verwandeln lassen, noch aufzuklären. — Aus *Carvoxim* (dieser Bericht, diese Seite) wird durch *Acetylchlorid* nicht ein Anhydrid, sondern eine ölige Acetylverbindung $C_{10}H_{14}NO(C_2H_3O)$ erzeugt. — Den Ausführungen Goldschmidt's und Zürrer's gegenüber machten J. Kachler und F. V. Spitzer (1) darauf aufmerksam, dafs die *Campholensäure* mit dem von Ihnen beschriebenen *Oxycampher* (2) identisch sei. Sie haben, um dies zu beweisen, das Ammoniumsalz des Oxycamphers in Isocamphoroxim durch Erhitzen übergeführt. Die Constitution des Oxycamphers aber entspricht nach Ihnen (2) höchst wahrscheinlich der Formel $C_8H_{14}$ =[–C(OH)=(–O–)=CH–].—Daraufhin wies H. Goldschmidt (3) nach, dafs das ganze Verhalten der in Rede stehenden Verbindungen am besten durch die von Zürrer und Ihm aufgestellten Formeln erklärt werde.

Nach J. Kachler und F. V. Spitzer (4) giebt Jackson's und Mencke's Methode, durch Eintragen von Natrium in eine alkoholische Lösung von Campher *Borneol* darzustellen (5), nur höchst unbefriedigende Resultate. — Auch H. Immendorff (5) bestätigte diese Angabe; nach Ihm erhält man jedoch sehr gute Ausbeuten, wenn man den in dem zehnfachen Gewicht Alkohol gelösten Campher mit dem gleichen Gewicht Natrium behandelt.

H. Goldschmidt (6) zeigte, dafs sich *Carvol*, $C_{10}H_{14}O$, mit *Hydroxylamin* zu dem bei 66,5° schmelzenden *Carvoxim*, $C_{10}H_{14}NOH$, mit *Phenylhydrazin* zu *Carvolphenylhydrazid* $C_{10}H_{14}N_2HC_6H_5$ — feine weifse Nadeln vom Schmelzpunkt 106° — vereinigt. Goldschmidt glaubt hierin einen Beweis für die

(1) Ber. 1884, 2400. — (2) JB. f. 1882, 772; f. 1883, 999. — (3) Ber. 1884, 2717. — (4) Monatsh. Chem. 5, 50; Wien. Acad. Ber. (2 Abth.) 89, 196. — (5) Ber. 1884, 1036. — (6) Ber. 1884, 1577.

ältere Kekulé'sche Carvolformel (1) $C_3H_7-C\equiv[-CH_2-CO-C(CH_3)=CH-CH=]$ erblicken zu dürfen.

G. Arth (2) erhielt durch *Oxydation* von *Menthol* (3) mit Kaliumpermanganat in schwach saurer Lösung bei 25 bis 30° zwei ölförmige Säuren. Die eine besitzt die Formel $C_{10}H_{18}O_3$; ihr *Silbersalz* $C_{10}H_{17}AgO_3$ krystallisirt aus heifsem Wasser in Nadeln.

Die Notiz Ritza's (oder Rizza's) (4) über *Ledumcampher* wurde bereits besprochen (5).

---

## Chinone.

Noelting und Baumann (6) erhielten durch Destillation der Sulfate einiger Basen selbst dann *Chinone*, wenn eine Methylgruppe zur Amidogruppe sich in Parastellung befand. So lieferte das *Mesidin* $C_6H_2(CH_3)_{3[1, 3, 5]}NH_{2[2]}$ das *m-Xylochinon* $C_6H_2(CH_3)_{2[1, 3]}O_{2[2, 5]}$; aus *Cumidin* $C_6H_2(CH_3)_{3[1, 3, 4]}NH_{2[6]}$ entstand *p-Xylochinon* $C_6H_2(CH_3)_2O_2$; das *m-Xylidin* $C_6H_3(CH_3)_{2[1, 3]}NO_{2[4]}$ gab *Toluchinon* $C_6H_3(CH_3)_{[3]}O_{2[1, 4]}$.

Die Arbeit von Th. Zincke und A. Hedebrand (7) über die Einwirkung von *Chinonen* auf *Amidophenole* wurde ausführlicher veröffentlicht (8).

Eine Mittheilung von Ch. E. Groves (9) enthält sehr ausführliche Vorschriften zur Darstellung von *β-Naphtochinon* aus *β-Naphtol-Orange*, von *Nitroso-* und *Amido-β-naphtol*, von *Nitro-β-naphtochinon* und *Amido-β-naphtochinon*, die zum grofsen Theil in Verbesserungen früherer Vorschläge bestehen (10).

(1) JB. f. 1873, 430,496. — (2) Compt. rend. 98, 576; Bull. soc. chim. [2] 41, 332. — (3) JB. f. 1881, 629. — (4) Bull. soc. chim. [2] 41, 256 (Corresp.). — (5) JB. f. 1883, 1000. — (6) Bull. soc. chim. [2] 42, 341 (Corresp.). — (7) JB. f. 1883, 1000. — (8) Ann. Chem. 226, 60. — (9) Chem. News 49, 257; Chem. Soc. J. 45, 291. — (10) Vgl. JB. f. 1878, 653; f. 1881, 645; f. 1882, 781.

J. Guareschi (1) erhielt durch Oxydation von *α-Dichlornaphtalin* (Schmelzpunkt 39 bis 40°) mit Chromsäure ein bei 177 bis 178,5° schmelzendes *Dichlornaphtochinon* neben anderen, nicht näher untersuchten Substanzen. Beim Erhitzen mit alkoholischem Anilin bleibt das neue Dichlornaphtochinon unverändert.

O. Korn (2) erhielt durch Reduction von *Mononitro-β-naphtochinon* (3) ein *Amidodioxynaphtalin* $C_{10}H_5(NH_2)(OH)_2$, dessen *salzs. Salz* $C_{10}H_9O_2N \cdot HCl$ in Tafeln krystallisirt. Von der durch Graebe und Ludwig (4) dargestellten Verbindung unterscheidet sich die neue Base durch ihre Beständigkeit gegen verdünnte Salzsäure und ihr Verhalten gegen Ammoniak, durch welches sie in eine anfangs gelbe, schnell blau werdende Substanz übergeht. Auch reducirt sie, im Gegensatz zu der anderen Verbindung, Silberlösung schon in der Kälte. — *Mononitro-β-Naphtochinonanilid* $C_{10}H_4(NO_2, OH, -ONC_6H_5-)$ krystallisirt aus Xylol in rothen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 253°. Durch Alkohol wird aus ihm eine in gelben Blättern krystallisirende Substanz, wahrscheinlich von der Zusammensetzung $C_{10}H_5NO_2(OH)_2$, erzeugt.

F. Brauns (5) untersuchte das *Nitro-β-naphtochinonanilid* $C_{10}H_4(NO_2, -ONC_6H_5-, OH)$ (vgl. die vorige Abhandlung) genauer. Nach Ihm schmilzt es bei 246 bis 248°, läfst sich aus Essigsäureanhydrid umkrystallisiren und löst sich leicht in Alkalien und deren Carbonaten. Neben diesem Anilid — und auch aus ihm durch Anilin — entsteht eine gelbe Verbindung $C_{16}H_{14}N_2O_4$, welche in kleinen gelben, bei 186° schmelzenden Nadeln krystallisirt und die durch Natriumäthylat in Anilin und eine weifse, bei 150° schmelzende Substanz zerlegt wird. — *Nitro-β-naphtochinon-p-bromanilid* $C_{10}H_4(NO_2, -ONC_6H_4Br-, OH)$ schmilzt bei 245 bis 246°; durch Erhitzen desselben mit Anilin und Alkohol entsteht die gelbe Verbindung $C_{16}H_{14}N_2O_4$. — *Nitro-β-naphtochinon-o-toluidid* schmilzt bei 240°, die ent-

(1) Rev. chim. med. farm. **2**, 333. — (2) Ber. 1884, 906. — (3) JB. f. 1878, 653. — (4) JB. f. 1870, 564 (Oxyamidonaphtol). — (5) Ber. 1884, 1133.

sprechende gelbe Verbindung bei 144°; die *p-Toluidin*derivate schmelzen bei 241° resp. 222°. Aus dem *p-Toluidid* und *Anilin* entsteht eine bei 155°, aus dem *o-Toluidid* und *Anilin* eine bei 154° schmelzende gelbe Verbindung.

E. Kronfeld (1) schliefst aus dem Umstande, dafs *Oxynaphtochinonimid (Oxyimidonaphtol)* $C_{10}H_7O_2N$ mit Natrium, Calcium, Baryum, Silber ($C_{10}H_6AgO_2N$) *Salze* giebt, es habe die durch nachstehende Formel angedeutete Constitution: $C_{10}H_5O(OH, NH)$. — Das *Amidonaphtochinonimid* $C_{10}H_5O(NH_2, NH)$ geht, mit *p-Toluidin* erhitzt, leicht in das *p-Toluidonaphtochinontoluidid* $C_{10}H_5O(NHC_7H_7, NC_7H_7)$ über. Das letztere besteht aus rothen, bei 178° schmelzenden Krystallen; es ist eine schwache Base, deren *Salze* „namentlich im Anfang" sich durch intensiven metallischen Glanz auszeichnen. — Durch Einwirkung von *Brom* auf *salzs. Amidonaphtochinonimid* entstehen im Wesentlichen die zwei Verbindungen $C_{10}Br_3H_6O_3N$ und $C_9H_4Br_2O_2$, von denen sich nur die stickstofffreie in Chloroform löst. Beide werden zur Reinigung am besten aus Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,4 umkrystallisirt. Das Tribromid $C_{10}Br_3H_6O_3N$ wird in compacten glänzenden Krystallen oder weifsen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 213° erhalten; durch Alkalien oder Wasser wird es sehr leicht unter Bildung von Bromoform und Phtalimid oder Phtalsäure und Ammoniak zersetzt, ebenso durch Anilin. Beim Schmelzen entsteht aus ihm unter Entwicklung von Brom, Bromwasserstoff und Kohlensäure eine neue *Base* $C_9H_6BrNO$, die sich jedoch am besten durch Erhitzen des Tribromids mit concentrirter Schwefelsäure auf 140° gewinnen läfst. Sie krystallisirt in langen, schwach gelblich gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 237°, oder, aus alkalischen Laugen, in glänzenden Blättern; bei weiterer Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf sie entstehen Phtalsäure, Brom, Bromwasserstoff, Kohlensäure und schweflige Säure. Hiernach hält Kronfeld für das Tribromid die Formel $C_6H_4(COCBr_3)C(NH)CO_2H$ für nicht unwahrscheinlich. —

(1) Ber. 1884, 713, 715.

Die obige Verbindung $C_9H_4Br_2O_2$ besteht aus weifsen, bei 173° schmelzenden blätterigen Krystallen.

O. Korn (1) erhielt beim Erhitzen von *β-Dinaphtyldichinon* $C_{20}H_{10}O_4$ (2) mit Zinkstaub das von Lossen beschriebene *Dinaphtyl* $C_{20}H_{14}$ (3) (Schmelzpunkt 154°), bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat die von Ador auch aus Diphtalyl dargestellte *Diphtalylsäure* $C_{16}H_{10}O_6 = C_6H_4(CO_2H)COCOC_6H_4(CO_2H)$ (4). Durch gleichzeitige Einwirkung von Luft und wässerigem Alkali geht das Dichinon in *Dioxy-β-dinaphtyldichinon* $C_{20}H_{12}O_6$ über, eine in Alkalien, Alkohol, Aether und Eisessig leicht, in Petroläther und Benzol schwer lösliche Substanz, welche bei 245 bis 250° schmilzt. Aus ihrem Baryumsalze wird sie durch Säuren als gelbes krystallinisches Pulver abgeschieden. — *β-Dinaphtyldichinontetranilid* $C_{20}H_8(O_2)(NC_6H_5)_2(NHC_6H_5)_2$, aus dem Dichinon und alkoholischem Anilin dargestellt, krystallisirt in dunkelrothen, metallisch glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 248 bis 250° und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des Eisessigs, unlöslich. Sein *salzs. Salz* $C_{44}H_{30}N_4O_2 . 2\,HCl$ ist in Alkohol leicht, in Wasser schwer löslich. Bei seiner Darstellung, durch Lösen des Tretanilids in concentrirter kalter Salzsäure und Versetzen dieser Lösung mit Wasser, bildet sich auch das schon von Zincke (5) beschriebene *β-Naphtochinondianilid* $C_{10}H_5O(NC_6H_5, NHC_6H_5)$, offenbar unter vorangehender Entstehung von β-Naphtohydrochinon: I) $C_{20}H_{10}O_4 + 4\,C_6H_5NH_2 = C_{44}H_{30}N_4O_2 + 2\,H_2O + 2\,H_2$; II) $C_{20}H_{10}O_4 + 3\,H_2 = 2\,C_{10}H_5(OH)_2$. — Durch Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,48 wird *β-Dinaphtyldihydrochinon* in β-Dinaphtyldichinon; *β-Naphtohydrochinon* in Nitro-β-naphtochinon; *α-Naphtohydrochinon* in α-Naphtochinon übergeführt. — *Tetracetyl-β-dinaphtyldihydrochinon* $C_{20}H_{10}(OC_2H_3O)_4$ krystallisirt aus Eisessig in weifsen, seideglänzenden Nadeln, vom Schmelzpunkt 165 bis 166°; *Diacetyl-β-naphtohydrochinon* $C_{10}H_6(OC_2H_3O)_2$ in durchsichtigen Blättchen vom Schmelzpunkt 104 bis 106°; *Diacetyl-*

(1) Ber. 1884, 3019. — (2) JB. f. 1878, 658. — (3) JB. f. 1867, 712. (4) JB. f. 1872, 559. — (5) JB. f. 1882, 786.

*α-naphtohydrochinon* $C_{10}H_6(OC_2H_3O)_2$ aus Alkohol in glänzenden, anscheinend sechsseitigen Tafeln vom Schmelzpunkt 128 bis 130°. — Die aus *α-Naphtochinon* bei längerer Einwirkung von Jodwasserstoffsäure entstehende weiſse, schwer lösliche Verbindung giebt bei der Destillation mit Zinkstaub *β-β*-Dinaphtyl $C_{20}H_{14}$.

Fr. R. Japp und N. H. J. Miller (1) beschreiben einige bereits früher erwähnte Condensationsproducte zwischen *Aceton* und *Phenanthrenchinon* ausführlicher (2). *Diacetonphenanthrenchinon* $C_{20}H_{20}O_4$, nach Japp und Miller wahrscheinlich

$$\begin{array}{l} C_6H_4-C(OH)-CH_2COCH_3 \\ | \qquad | \\ C_6H_4-C(OH)-CH_2COCH_3 \end{array},$$

bildet sich, wenn einer Mischung von Phenanthrenchinon (1 Mol.) und Aceton (3 Mol.) sehr wenig concentrirter Kalilauge zugefügt wird. Es ist in Aether unlöslich; aus Aceton krystallisirt es in kurzen schiefen Prismen, die sich bei 150 bis 160° gelb färben und bei 187° unter Verlust von Aceton schmelzen. Neben ihm entsteht in geringer Menge das in Aether lösliche *Monacetonphenanthrenchinon*. Wird die zuerst beschriebene Verbindung in heiſsem Eisessig gelöst, so geht sie unter Wasserverlust in *Dehydrodiacetonphenanthrenchinon* $C_{20}H_{18}O_3$ über, welches aus Benzol in zugespitzten farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 179 bis 180° krystallisirt. — Giebt man zu der Mischung von Phenanthrenchinon und Aceton einen Ueberschuſs an Kalilauge, so entsteht nur wenig Diacetonphenanthrenchinon, dagegen vorwiegend das in Aether leicht lösliche *Dehydroacetonphenanthrenchinon* $C_{17}H_{12}O_2$, aus Benzol in kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 195° krystallisirend. — *Acetonphenanthrenchinonimid* löst sich in wässeriger Oxalsäure auf; aus dieser Lösung scheidet sich nach und nach *Acetonphenanthrenchinon* $C_{17}H_{14}O_3$ in feinen Nadeln ab. Aus Aether erhält man diese Verbindung in groſsen, glänzenden, prismatischen Krystallen; durch Zinkstaub wird sie in eisessigs. Lösung zu einer Substanz $C_{17}H_{12}O$ reducirt, welche bei 121° schmilzt, in federartigen Krystallen sublimirt und sich

(1) Ber. 1884, 2825. — (2) JB. f. 1882, 789; f. 1883, 1011.

direct mit Brom vereinigt. — *Acetondiphenanthrenchinon* $C_{31}H_{22}O_5$ entsteht, wenn zu einer alkoholischen Lösung von Acetonphenanthrenchinon einige Tropfen sehr verdünnter Kalilauge gesetzt werden; es krystallisirt aus Benzol in farblosen kleinen Prismen, die bei 150 bis 160° gelb werden und bei 190° unter Gasentwicklung schmelzen. Ein Ueberschufs an Kalilauge dagegen bewirkt die Bildung von Diacetonphenanthrenchinon.

E. Odernheimer (1) zeigte, dafs in eisessigs. Lösung unter dem Einflusse concentrirter Schwefelsäure *Phenanthrenchinon* und *Thiotolen* sich nach der Gleichung $C_{14}H_8O_2 + C_5H_6S = C_{19}H_{12}OS + H_2O$ unter Wasseraustritt zu einem blauen *Farbstoffe* vereinigen, auf dessen Bildung auch die Laubenheimer'sche Reaction beruht (2). Der Farbstoff bildet ein dunkelblaues Pulver, welches beim Drücken Kupferglanz annimmt. Er ist in Wasser unlöslich; in Alkohol, Benzol u. s. w. löst er sich mit violettblauer Farbe. Beim Erhitzen mit chroms. Blei entsteht aus ihm *Anthrachinon*. Der aus *Thiophen* und *Phenanthrenchinon* dargestellte Farbstoff $C_{18}H_{10}SO$ (3) zeigte diese Reaction nicht. — *Furfurol* condensirt sich ebenfalls mit *Thiophen* u. s. w. zu Farbstoffen.

W. Panaotovits (4) erhielt *Anthrachinon* in nicht untergeordneter Menge bei der *Destillation* von *phtalsaurem Calcium*: $2\ C_6H_4C_2O_4Ca = 2\ CO_3Ca + C_6H_4(CO)_2C_6H_4$.

Auf E. v. Meyer's (5) Betrachtungen über die *Constitution* des *Anthrachinons* sei verwiesen. Nach Ihm ist es eine lactonartige Verbindung.

V. Meyer (6) wendet gegen die Ansicht E. v. Meyer's (7), dafs das *Anthrachinon* kein Keton, sondern ein Lacton, nämlich *Phenylenphtalid*, $C_6H_4(CO)\text{–}C(=C_6H_4)O$ sei, ein, dafs das Anthrachinon sich mit *Hydroxylamin* zu $C_{14}H_9NO_2$ verbinde, welche Eigenschaft nach Lach (8) den Lactonen abgehe. Dafs das

(1) Ber. 1884, 1338. — (2) JB. f. 1875, 502; f. 1883, 852. — (3) JB. f. 1883, 852. — (4) Ber. 1884, 312. — (5) J. pr. Chem. [2] 29, 139, 494. — (6) Ber. 1884, 818. — (7) Oben. — (8) JB. f. 1883, 1025.

Anthrachinon nur mit einem Mol. Hydroxylamin reagire, könne nicht als Gegenbeweis gegen seine Ketonnatur angeführt werden, da dieses eine Eigenthümlichkeit aller Doppelketone sei, in denen die CO-Gruppen nicht direct mit einander verbunden sind.

G. Kirchner (1) fand, dafs *Tetrachlorphtalsäureanhydrid* beim Behandeln mit Benzol und Chloraluminium *Tetrachlorbenzoylbenzoësäure* $C_6H_5COC_6Cl_4COOH$ resp. deren Anhydrid liefert und dafs aus dieser, wenn man sie mit einem Gemisch gleicher Theile rauchender und concentrirter Schwefelsäure behandelt, *Tetrachloranthrachinon* $C_6H_4(CO)_2C_6Cl_4$, wenn man sie mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 215 bis 220° reducirt, *Tetrachloranthracen* $C_6H_4(CH)_2C_6Cl_4$ entsteht. *Tetrachloranthrachinon* krystallisirt in gelben, bei 191° schmelzenden Nadeln; durch schmelzendes Natron wird es in Phtalsäure übergeführt; durch rauchende Salpetersäure dagegen bilden sich aus ihm Tetrachlorphtalsäure und ein bei 229 bis 230° schmelzendes Nitroproduct. Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht Anthracen. — *Tetrachloranthracen* besteht aus weifsen, bei 148 bis 149° schmelzenden Nädelchen; durch Chromsäure wird es zu dem Tetrachloranthrachinon oxydirt. — *Dichloranthracen* $C_{14}H_8Cl_2$ bildet sich bei der Reduction der vorigen Verbindung durch Zinkstaub und Ammoniak. Es schmilzt bei 255°; bei der Oxydation liefert es *Dichloranthrachinon* $C_{14}Cl_2H_6O_2$, eine bei 261° schmelzende Verbindung. — *Octochloranthrachinon* $C_{14}Cl_8O_2$ entsteht bei Destillation von *tetrachlorphtals. Calcium*; es erweicht bei 210° und ist bei 235° geschmolzen.

Nach J. Lifschütz (2) entsteht bei Einwirkung concentrirter Schwefelsaure auf *Di-o-nitroanthrachinon* (3) ein Gemenge vier verschiedener Farbstoffe, die sich sämmtlich unverändert in concentrirter Schwefelsäure lösen und unter theilweiser Zersetzung sublimiren. Ihre Dämpfe sind roth bis blauviolett, denen des Indigo's ähnlich. Bei der Destillation mit Zinkstaub liefern sie Anthracen. Zur Trennung in die einzelnen Farbstoffe kocht

(1) Ber. 1884, 1167. — (2) Ber. 1884, 891. — (3) JB. f. 1883, 1296.

man das pastenförmige Rohproduct mehrmals mit verdünnter Kalilauge aus. Hierbei bleibt der Farbstoff $C_{28}H_{18}N_4O_7$ unlöslich, aus dem sich mittelst salpetriger Säure *Anthrarufin* $C_{14}H_8O_4$ darstellen läfst; er besteht vielleicht aus einem Anhydrid eines *Diamidoanthrarufins*. Aus der tiefblauvioletten Lösung scheidet sich beim Erkalten ein Gemenge des obengenannten Farbstoffs mit einem anderen $C_{28}H_{17}N_3O_9$ ab. Jener löst sich in Alkohol mit blauer, dieser mit rother Farbe; durch salpetrige Säure entsteht aus dem letzteren wahrscheinlich Chrysazin. — Aus den von erwähntem Gemisch getrennten tiefvioletten Lösungen werden durch Salzsäure die beiden Farbstoffe $C_{28}H_{17}N_3O_9$ — in Alkohol leicht mit rother Farbe löslich — und $C_{28}H_{17}N_3O_{12}$ — in Alkohol schwer, mit rothvioletter Farbe löslich — abgeschieden. Durch salpetrige Säure entsteht aus dem ersteren *m-Benzdioxyanthrachinon* und ein in Barytwasser unlösliches *Dioxyanthrachinon* $C_{14}H_8O_4$ (Schmelzp. 175 bis 180°), aus letzterem Farbstoff nur dieses, dessen Acetylverbindung bei 160 bis 165° schmilzt. Lifschütz hält für diese beiden Farbstoffe die folgenden Constitutionsformeln für wahrscheinlich: $C_{14}H_4O_2(OH)_2(NH_2)-O-C_{14}H_3O_2(OH)_2(NH_2)_2$ und $C_{14}H_2O_2(OH)_4(NH_2)_2-O-C_{14}H_2O_2(OH)_3(NH_2)$.

Chr. Dralle (2) wies nach, dafs bei der Entfärbung einer alkalischen *Purpurin*lösung durch das *Licht* (3) *Phtalsäure* entsteht; ebenso bei der Oxydation von Purpurin und auch von *Chinizarin* durch alkalisches Ferricyankalium. Aus *Alizarin* konnte auf diese Weise ein krystallisirender Körper nicht erhalten werden.

---

### Säuren der Fettreihe.

H. de Vries (4) stellte Versuche an über die Zersetzung organischer Säuren unter dem Einflusse des Sonnen*lichtes*. Eine

(1) JB. f. 1877, 592. — (2) Ber. 1884, 376. — (3) JB. f. 1877, 1084. — (4) Rec. trav. chim. Pays-Bas 3, 365 (Ausz.).

Lösung von Oxalsäure ($^1/_{10}$-normal) wird schon nach einigen Tagen bei Gegenwart des Luftsauerstoffs zersetzt und zwar ausschliefslich durch blaue Lichtstrahlen. Die Zersetzung geht um so schneller, je dünner die Schicht ist und wird durch einen über die Lösung geleiteten regelmäfsigen Luftstrom befördert. Ist die Oxalsäure stärker oder schwächer als $^1/_{10}$-normal, so tritt unter denselben Bedingungen eine geringere Zersetzung ein. Die Lösungen ($^1/_{10}$-normal) der Aepfel-, Citronen- und Weinsäure werden langsamer als Oxalsäure zersetzt und sämmtliche vier Säuren werden dabei in Kohlensäure übergeführt. Werden die vier neutralen Kaliumsalze dem Sonnenlichte ausgesetzt, so nehmen sie eine schwach alkalische Reaction an, welche nicht durch Einwirkung des Lichtes, sondern durch Zersetzung einer kleinen Menge durch Dissociation in Freiheit gesetzter Säure hervorgerufen werden soll. Beträchtliche Mengen der genannten organischen Säuren werden auch unter dem Einflusse des Sonnenlichtes bei Gegenwart von Eisenchlorid oder -hydroxyd, selbst wenn dieses nur spurenweise vorhanden, oxydirt.

C. Schmitt und A. Cobenzl (1) empfehlen bei der Untersuchung des Verhaltens der *mehrbasischen Fettsäuren* in der Hitze statt der freien Säuren die neutralen und sauren Salze anzuwenden, da dieselben beständigerer Natur sind und dadurch einem totalen Zerfall der Moleküle vorgebeugt wird. Sie haben die Abspaltung der Kohlensäure bei dem neutralen und sauren Salze der *Schleimsäure* studirt und *Dehydroschleimsäure* $C_6H_4O_5$ bezw. *Brenzschleimsäure* $C_5H_4O_3$ erhalten. Hinweisend auf die Wichtigkeit, die Kohlensäure- und Wasserabspaltung bei den Säuren der Fettreihe überhaupt, besonders aber bei denjenigen, welche durch Oxydation der verschiedenen Zuckerarten entstehen, zu verfolgen, hoffen Sie durch möglichste Feststellung der Constitution der Spaltungsproducte der Zuckerarten und deren Oxydationsproducte einen Einblick in die verschiedene Lagerung der Atome in den isomeren Molekülen zu erhalten.

(1) Ber. 1884, 599.

P. N. Franchimont (1) untersuchte die Einwirkung von *Salpetersäure* auf die *zweibasischen Säuren* der Oxalsäurereihe. Während *Oxalsäure* gegen Salpetersäure sich beständig zeigt, wird *Malonsäure* lebhaft unter Entwicklung von Kohlensäure, deren Menge zwei Carboxylen entspricht, angegriffen. Wird Malonsäure in dem zehnfachen Gewichte Salpetersäure (1,53), welche während der Reaction auf 0° abgekühlt wurde, gelöst, die rothe Lösung mit Soda neutralisirt und dann destillirt, so kann im Destillate keine Spur von Nitromethan nachgewiesen werden, wodurch die Existenz der Nitroessigsäure in der Lösung zweifelhaft wird. Wird das Destillat zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen, so hinterläßt die alkoholische Lösung ein gelbes Salz, welches durch Essigsäure unter Entwicklung eines nitrosen Gases zersetzt wird. Es gelang aber nicht, einen wohl definirten Körper zu isoliren. Normale *Bernsteinsäure*, *Pyrowein-*, *Kork-* und *Sebacinsäure* werden bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, dagegen erleidet *Isobernsteinsäure* sofort unter Kohlensäureentwicklung Zersetzung. Es zeigt sich also, daß die Salpetersäure auf die Säuren, welche beide Carboxylgruppen an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden haben, unmittelbar einwirkt. Die *Fumar-*, *Maleïn-*, *Citracon-* und *Itaconsäure* liefern mit Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur keine Kohlensäure, was als neuer Beweis für die diesen Säuren beigelegten Formeln, in welchen die beiden Carboxylgruppen nicht an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind, angesehen werden darf.

R. Anschütz (2) stellt die Resultate Seiner Untersuchungen über die *Anhydridbildung ein-* und *zweibasischer Säuren* durch Einwirkung von Säurechloriden auf Säurehydrate zusammen. 1) Die Anhydridbildung nach der Reaction : Säurechlorid einer einbasischen Säure und entsprechende einbasische Säure erfordert lange Einwirkungszeit und ist auch dann unvollständig. Es wurden dargestellt die Anhydride der *Essig-*, Trichloressig-, Butter- und Benzoësäure. Acetylchlorid und Eisessig liefern

(1) Rec. trav. chim. Pays-Bas **2**, 422. — (2) Ann. Chem. **226**, 1.

bis 50 Proc. der theoretischen Menge Anhydrid. Trichloracetylchlorid (Siedepunkt 114 bis 116°) und Trichloressigsäure in molekularen Mengen am Rückflufskühler erhitzt, geben beträchtliche Mengen von *Trichloressigsäureanhydrid* (Siedepunkt 222 bis 224°). Die Ausbeute an *Buttersäureanhydrid* betrug 86 bis 90 Proc. Wird Benzoylchlorid und Benzoësäure 12 Stunden auf 160 bis 200° erhitzt, so erhält man *Benzoësäureanhydrid* (50 Proc. der berechneten Menge). 2) Die Reaction: Säurechlorid einer zweibasischen Säure und entsprechende zweibasischen Säure scheint leichter zu erfolgen. Als gleiche Mol. Succinylchlorid und Bernsteinsäure mehrere Stunden auf 110 bis 112° erhitzt wurden, erwies sich das Reactionsproduct als fast reines *Bernsteinsäureanhydrid*. Nach Möller (1) genügt es, das Gemenge ohne Druck zu erhitzen und dann zu destilliren. 3) Als Beispiel der Reaction: Säurechlorid einer einbasischen Säure und Hydrat einer anderen einbasischen Säure wurde die Einwirkung von Acetylchlorid auf Benzoësäure durchgeführt. Beide Substanzen wurden im geschlossenen Rohre erhitzt und man fand als Product neben Essigsäure, Essigsäure-und Benzoësäureanhydrid auchBenzoylchlorid. 4) Säurechlorid einer einbasischen Säure und Hydrat einer zweibasischen Säure. Mit Hülfe des Acetylchlorids gelingt es leicht, zweibasische Carbonsäuren in ihre Anhydride überzuführen. Ueberschüssiges Acetylchlorid und Bernsteinsäure geben beim Erwärmen glatt Bernsteinsäureanhydrid neben Essigsäureanhydrid. In derselben Weise wurden durch Acetylchlorid die Anhydride der *Monochlor-* und *Monobrombernstein-*, *Maleïn-* *Acetyläpfel-*, *Diacetrechtswein-*, *Diacetyltrauben-*, *Citracon-*, *Itacon-*, *Campher-*, *o-Phtal-* und *Diphensäure* erhalten. Da die meisten dieser Anhydride aufserordentlich leicht Wasser anziehen und sich mit einer Schicht von Hydrat bedecken, so behandelt man sie zur Reinigung mit Chloroform, in welchem die Anhydride löslich sind, während die Hydrate der Säuren nicht aufgenommen werden. Benzoylchlorid wirkt in derselben Weise ein, jedoch wird man bei der Anhydridbildung Acetylchlorid wegen seiner Flüchtigkeit vorziehen. Die Entstehung gemischter Anhydride von

(1) JB. f. 1880, 800.

ein- und zweibasischen Säuren konnte nicht beobachtet werden, so dafs die Reaction: Säurechlorid einer zweibasischen Säure und Hydrat einer einbasischen Säure zu keinem Resultat führen dürfte. Die Einwirkung eines Säurechlorids einer zweibasischen Säure und Hydrat einer anderen zweibasischen Säure wurde mit Succinylchlorid und Oxalsäure durchgeführt (1). Das Acetylchlorid kann man auch vortheilhaft durch Essigsäureanhydrid ersetzen, weil die im letzteren Falle entstehende Essigsäure weniger leicht zu secundären Reactionen Veranlassung giebt, als die im ersteren Falle entstehende Salzsäure. Auf diese Weise wurden Benzoësäureanhydrid und die Anhydride der Bernstein-, Campher-, o-Phtal- und Diphensäure erhalten. Werden Benzoësäure und Essigsäureanhydrid längere Zeit auf 220° erhitzt, so setzen sie sich nur schwer und unvollständig um. Bei 260 bis 310° destillirte gröfstentheils Essigsäureanhydrid über, herrührend von der Zersetzung des Essigsäure-Benzoësäureanhydrids, während der Rückstand aus reinem Benzoësäureanhydrid bestand: $C_6H_5-COOH + (CH_3CO)_2O = C_6H_5-CO-O-CO-CH_3 + CH_3-COOH$. Die Hydrate der zweibasischen Säuren wurden mit überschüssigem Essigsäureanhydrid mehrere Stunden auf 120 bis 150° erhitzt. Der Dibrombernsteinsäure wird durch Essigsäureanhydrid nicht blofs Wasser, sondern auch Bromwasserstoff entzogen, so dafs neben Acetylbromid und Essigsäure *Monobrommaleïnsäureanhydrid* gebildet wird.

Br. Lachowicz (2) hat eine glatt verlaufende Bildungsweise von *Säureanhydriden* der Fett- wie der aromatischen Reihe in der Reaction zwischen Blei- oder Silbernitrat und Säurechloriden aufgefunden: 1) $2\ AgNO_3 + 2\ X-COCl = 2\ AgCl + N_2O_5 + (X-CO)_2=O$. 2) $2\ AgNO_3 + X=(COCl)_2 = 2\ AgCl + N_2O_5 + X=(-CO-)_2=O$. Die Methode, für die ein- wie zweibasischen Säuren anwendbar, beruht auf der Verbindung zweier einwerthigen, oder eines zweiwerthigen Säureradicals im statu nascendi mit einem Sauerstoffatome. *Benzoësäureanhydrid* wird erhalten, indem man Benzoylchlorid (1 Mol.) mit fein

(1) Vgl. Anschütz, diesen JB. S. 474. — (2) Ber. 1884, 1281.

gepulvertem trocknem Bleinitrat (6 Mol.) mengt und auf dem Wasserbade erwärmt. Es tritt alsbald unter Entwicklung von Stickstoffoxyden die Reaction ein und nach Beendigung derselben läfst man den Kolben einige Stunden auf dem Wasserbade, indem man zeitweise schüttelt. Man extrahirt dann mit Aether, aus welchem das Anhydrid in grofsen Tafeln vom Schmelzpunkt 41° krystallisirt. Die Ausbeute an chemisch reinem Anhydrid beträgt 75 Proc., anstatt der theoretischen 80. *Phtalsäureanhydrid* wird in derselben Weise dargestellt, jedoch, da Phtalsäureanhydrid erst bei 128° schmilzt, mit der Abänderung, dafs man das Säurechlorid in gleichem Volumen Benzol löst, gepulvertes Bleinitrat zusetzt und am Rückflufskühler auf dem Wasserbade erwärmt. Das gebildete Anhydrid wird mit Benzol auzgezogen, aus welchem es in kleinen weifsen Nadeln krystallisirt. Die Ausbeute ist fast theoretisch. Bei der Darstellung des *Essigsäureanhydrids* mufste, da die sich entwickelnden Stickstoffoxyde einen Theil des Acetylchlorids fortreifsen, ebenfalls mit Rückflufskühler gearbeitet und die entsprechenden Mengen von feingepulvertem, trocknem Bleinitrat in kleinen Portionen eingetragen werden, bis die Reaction ohne Erwärmen vor sich ging. Das mit Aether extrahirte Product ergab ein bei 135 bis 136° (uncorr.) siedendes Essigsäureanhydrid. Die Ausbeute wurde zu 58 Proc. (theoretisch 64 Proc.) gefunden.

A. Fölsing (1) hat die Einwirkung des *Bromwasserstoffs* auf die Aetherester der *Oxysäuren* studirt, um zu entscheiden, ob zuerst das saure oder das alkoholisch gebundene Alkoholradical verdrängt wird. Die Untersuchung wurde an den Methyl- und Aethylestern der *Methylo-* und *Aethyloglycolsäure* und an den Aetherestern der *Salicylsäure* vorgenommen und gefunden, dafs sowohl bei den aromatischen Oxysäuren, wie bei denen der Fettreihe das in der Carboxylgruppe enthaltene Alkoholradical durch Bromwasserstoff leichter entzogen wird, als das in der Bindung $-CH_2-OR$ oder $\equiv C-OR$ befindliche (alkoholisch oder oxydisch gebundene).

(1) Ber. 1884, 484.

N. Menschutkin (1) studirte die Bildung von *Säureamiden* aus den Ammonsalzen organischer Säuren, indem Er dieselben in zugeschmolzenen Röhrchen einer constanten Temperatur aussetzte und die Reaction in regelmäßigen Zeitintervallen quantitativ verfolgte. Es zeigte sich auch hier der Einfluſs der Isomerie der Säuren auf die Geschwindigkeit ihrer Amidirung und zwar bilden sich die Amide der primären Säuren am raschesten, die der secundären Säuren langsamer und die der tertiären Säuren sehr langsam. Die aromatischen Säuren folgen derselben Regel. Unter allen untersuchten Säuren hat die *Ameisensäure* die gröſste Anfangsgeschwindigkeit. Die Grenze der Amidbildung verändert sich mit der Temperatur und wird höher beim Steigen derselben. Die Isomerie übt keinen Einfluſs auf die Amidirungsgrenze aus. Die Ameisensäure zeigt die kleinste Grenze. Es ergiebt sich somit die vollkommene Identität der Regelmäſsigkeiten bei der *Amidirung* mit denjenigen der *Aetherificirung*.

Zufolge A. W. Hofmann (2) geht der von Ihm (3) aufgefundenen Umwandlung der *Amide* der höheren Glieder der aliphatischen Säurereihen in die *Nitrile* der nächsten kohlenstoffärmeren Reihen durch alkalische Bromlösung die Bildung der primären *Amine* vom Kohlenstoffgehalte der Nitrile voraus. So entsteht unter der Wirkung der alkalischen Bromlösung aus *Nonoxylamid*, $C_8H_{17}CONH_2$, zuerst *Octylamin*, $C_8H_{17}NH_2$, aus diesem der alkylirte Bromstickstoff $C_8H_{17}NBr_2$ (4) und daraus beim Kochen mit Natronlauge *Octonitril*, $C_7H_{15}CN$, unter heftiger Reaction. Auch in den niederen Reihen, bei welchen jene Nitrilbildung anscheinend aufhört (3), bilden sich aus den Aminen alkylirte Bromstickstoffe. Die aus diesen sich wahrscheinlich bildenden Nitrile werden unter der Einwirkung der Lauge rasch in Säure und Ammoniak zerlegt, welches letztere

(1) Ber. 1884, 846; Compt. rend. 98, 1049; J. pr. Chem. [2] 29, 422. — (2) Ber. 1884, 1920. — (3) Dieser JB., weiter unten. — (4) Vgl. über die entsprechenden Bromverbindungen aus Methyl- und Aethylamin JB. f. 1882, 470; f. 1883, 621.

in den aus Säureamiden durch alkalische Bromlösung gewonnenen primären Aminen sich vorfindet (1).

W. H. Perkin jun. (2) hat Seine (3) Untersuchungen über die Einwirkung von *Aethylenbromid* und *Natriumäthylat* auf Acetessigäther und Benzoylessigäther auch auf den *Malonsäureäther* ausgedehnt und hierbei *Trimethylendicarbonsäureäther* $C(C_2H_4)(COOC_2H_5)_2$ erhalten. Da derselbe jedoch beträchtliche Mengen von unverändertem Malonsäureäther enthält, so wurden beide Aether durch Ueberführung des Malonsäureäthers in den hochsiedenden (300°) Benzoylmalonsäureäther getrennt. Er bildet ein bei 206 bis 208° siedendes Oel, dessen Dampfdichte der Formel $C_9H_{14}O_4$ entsprach. Durch Verseifen mittelst concentrirter alkoholischer Kalilösung, Eindampfen, Ansäuern, Extrahiren mit Aether und Verdunsten des ätherischen Auszuges wird *Trimethylendicarbonsäure* $C(C_2H_4)(COOH)_2$ als farblose Krystallmasse erhalten. Sie schmilzt bei 140 bis 141°, zersetzt sich bei 160° langsam unter Kohlensäureabspaltung und ist in Wasser leichter löslich als in Aether. Durch Versetzen einer ammoniakalischen Auflösung der Säure mit Silbernitrat wird das *Silbersalz* $C_5H_4O_4Ag_2$ als weifser, krystallinischer Niederschlag gefällt. Erhitzt man die Säure auf 210°, so destillirt unter Kohlensäureentwickelung *Trimethylenmonocarbonsäure* $CH(C_2H_4)COOH$ als farbloses, sauer riechendes, bei 188 bis 190° siedendes Oel über, welches sich schwer in Wasser, leicht in Ammoniak löst. Das *Silbersalz* $C_4H_5O_2Ag$ ist ein weifser, amorpher, in Wasser schwer löslicher Niederschlag, das *Ammoniaksalz* krystallisirt in leicht löslichen Blättchen. Einen Beweis, dafs das Product der oben erwähnten Einwirkung ein Trimethylenderivat ist, sieht Perkin in dem Verhalten des Aethers und seiner Derivate. Die isomere Vinylmalonsäure müfste Brom mit Leichtigkeit addiren, was aber bei der Trimethylendicarbonsäure nicht der Fall ist, und der Aethylidenmalonsäureäther von Komnenos (4) zeigt ganz andere Eigenschaften.

(1) A. W. Hofmann, JB. f. 1882, 469 f. — (2) Ber. 1884, 54. — (3) JB. f. 1883, 1015. — (4) JB. f. 1883, 962.

— Derselbe (1) stellte ferner die Identität von Röder's (2) *Vinylmalonsäure* $C_5H_6O_4$ vom Schmelzpunkt 139° und der durch Destillation derselben erhaltenen *Säure* $C_4H_6O_2$ vom Siedepunkt 180 bis 181° mit Seiner Trimethylendi- resp. Trimethylenmonocarbonsäure fest. Trimethylendicarbonsäure verbindet sich ebenfalls mit Bromwasserstoff und giebt Krystalle, welche bei 117° schmelzen, während Bromäthylmalonsäure den Schmelzpunkt 116° hat. Die Analyse bestätigte die Identität beider Substanzen. Da nun die Existenz des Trimethylenringes wieder zweifelhaft erscheinen könnte, so wurden zu einem weiteren Beweise dafür die durch Einwirkung von Aethylenbromid auf Acet- und Benzoylessigäther entstehenden Säuren, welche nach Fittig und Röder's Ansicht nicht Trimethylenderivate, sondern Vinylacetessigäther und Vinylbenzoylessigäther wären, mit concentrirter Kalilauge gekocht, ohne dafs eine Veränderung stattfand, während sonst eine Spaltung in Ketone und Säuren hätte eintreten müssen. Folgende Derivate des Trimethylens wurden (3) näher studirt. Beim Erhitzen der *Acetyltrimethylencarbonsäure* auf 200° destillirt unter reichlicher Kohlensäureentwickelung eine Flüssigkeit über, welche nach dem Fractioniren ein farbloses, bei 112 bis 113° (bei 720 mm) siedendes Oel, das *Acetyltrimethylen* $CH_3-CO-CH(C_2H_4)$ liefert. Wird *Benzoyltrimethylen* mit einem Ueberschusse von *Hydroxylamin* und etwas Alkohol gemischt und einige Tage stehen gelassen, so erhält man beim Extrahiren mit Aether ein farbloses Oel, welches krystallinisch erstarrt. Das reine, aus heifsem Ligroin umkrystallisirte Product, das *Benzoyltrimethylenoxim* $C_6H_5-CN(OH)-CH(C_2H_4)$ bildet eigenthümlich gestreifte Blättchen vom Schmelzpunkt 86 bis 87°, ist leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform, Alkohol und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in kaltem Ligroin. Wird hingegen Benzoyltrimethylen mit salzs. Hydroxylamin und Salzsäure auf 130 bis 140° erhitzt, so bekommt man eine dunkel gefärbte Flüssigkeit, die das salzs. Salz einer Base enthält. Ein Tropfen dieser Flüssigkeit in viel Al-

(1) Ber. 1884, 328. — (2) JB. f. 1883, 1093. — (3) Ber. 1884, 1440.

kohol gelöst, giebt eine schöne blauviolette Flüssigkeit mit rother Fluorescenz. Die Bildungsweise von Trimethylenderivaten wurde verallgemeinert durch die Einwirkung von *Propylenbromid* auf *Acetessigäther* und hierbei als Product der Reaction *Acetylmethyltrimethylencarbonsäureäther* ($CH_3$–CO–C–$COOC_2H_5$)(–CH ($CH_3$)–$CH_2$–) erhalten. Derselbe bildet eine bei 210 bis 215° (720 mm Druck) siedende Flüssigkeit. Durch Kochen mit einem Ueberschusse von alkoholischem Kali wurde der Aether verseift, unter Bildung von *Acetylmethyltrimethylencarbonsäure* $CH_3$–CO–C($C_2H_3$–$CH_3$)–COOH, welche beim Ansäuern und Extrahiren mit Aether als ein dickes Oel, das im Vacuum nicht erstarrt, erhalten wird. Wird dieselbe für sich erhitzt, so destillirt unter Kohlensäureentwicklung ein Oel über, welches wahrscheinlich *Acetylmethyltrimethylen* ist. Durch Fällen der mit Ammoniak neutralisirten Lösung mit Silbernitrat erhält man das *Silbersalz* $C_7H_9O_3Ag$ als weifses, amorphes Pulver.

W. H. Perkin jun. (1) hat ferner aus *Dibrombernsteinsäureäther* und *Malonsäureäther* den *Trimethylentetracarbonsäureäther* $C(C_2H_2)(COOC_2H_5)_4$ erhalten. Derselbe, ein sehr dickes, farbloses Oel, siedet bei 245 bis 247° (bei 88 mm Druck). Durch Verseifen des Aethers mit concentrirter Natronlauge, Ansäuern der alkalischen Lösung und Extrahiren mit Aether bekommt man ein dickes Oel, welches nach längerem Stehen im Vacuum erstarrt. Die freie *Trimethylentetracarbonsäure* (1, 1, 2, 3) (2) $(COOH)_2$=C=[–CH(COOH)–CH(COOH)–] bildet eine harte, farblose, krystallinische Masse, welche bei 95 bis 100° unter Kohlensäureentwickelung schmilzt, leicht löslich in Wasser, Aether, Alkohol und Aceton, schwer löslich in Ligroin, Benzol und Toluol ist. Das aus dem Ammoniaksalz durch Fällen mit Silbernitrat als weifser, amorpher Niederschlag erhaltene *Silbersalz* $C_7H_2O_8Ag_4$ zerfällt beim Erwärmen plötzlich unter bedeutender Gasentwickelung und Zurücklassung von Silber. Baryumchlorid fällt aus der Lösung

(1) Ber. 1884, 1652. — (2) Vgl. Baeyer's Nomenclatur, diesen JB. S. 12.

des Ammoniaksalzes das *Baryumsalz* als gelatinöse, weifse Masse. Das *Calciumsalz* $C_7H_2O_8Ca_2 . H_2O$ wird aus verdünnter Lösung nicht gefällt; beim Erwärmen scheidet es sich krystallinisch aus, löst sich jedoch beim Abkühlen fast vollständig wieder auf. Erhitzt man die Säure längere Zeit auf 190 bis 200°, so erhält man *Trimethylentricarbonsäure* (1, 2, 3) COOH-CH=[CH(COOH) -CH(COOH)] als Oel, welches bei längerem Stehen krystallinisch erstarrt. Sie schmilzt bei 145 bis 150°, ist in Wasser, Alkohol, Aceton leicht löslich, in Ligroin, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform dagegen schwer löslich. Beim Erhitzen destillirt ein farbloses Oel über, welches beim Abkühlen krystallinisch erstarrt. Das Sublimat ist schwer löslich in Aether und wahrscheinlich das Anhydrid der Säure. Das *Silbersalz* $C_6H_3O_6Ag_3$, ein weifser, körniger Niederschlag, verpufft nicht beim Erhitzen. Kupfersulfat giebt einen hellgrünen, schwer löslichen Niederschlag, Baryumchlorid und Bleiacetat geben weifse, schwer lösliche Niederschläge. Auf Zusatz von Calciumchlorid fällt kein Salz aus, beim gelinden Erwärmen aber wird es krystallinisch abgeschieden. Diese Trimethylentricarbonsäure ist isomer mit der von Conrad und Guthzeit (1) erhaltenen β-Trimethylentricarbonsäure (1, 1, 3).

M. Conrad und M. Guthzeit (2) suchten durch Einwirkung von *α-β-Dibrompropionsäure* auf *Malonsäureester* die Isomeren der Glutacon- und Brenzcitronensäure, wozu auch zwei verschiedene Trimethylendicarbonsäuren gehören, zu erhalten. Da von Perkin nach derselben Methode schon die *α-Trimethylendicarbonsäure* (1, 1) $(-CH_2-CH_2-)=C=(COOH)_2$ dargestellt war, versuchten Sie die Synthese der *β-Trimethylendicarbonsäure* (1, 2) $CH_2$=(-CH-COOH, -CH-COOH). 16 g Malonsäureester und 4,6 g Natrium, in 60 g absolutem Alkohol gelöst, wurden mit 26 g α-β-Dibrompropionsäureester (Siedepunkt 211 bis 214°) gemischt. Nach erfolgter Reaction wurde der Alkohol verdunstet, der Rückstand mit Wasser versetzt,

(1) Siehe den folgenden Artikel. — (2) Ber. 1884, 1185.

worauf sich der *Trimethylentricarbonsäureester* (20 g) als Oel absetzte, $Na_2C=(COOC_2H_5)_2 + CH_2Br-CHBr-COOC_2H_5 = 2 NaBr + CH_2=[-C(COOC_2H_5)_2, -CH-COOC_2H_5]$. Derselbe bildet eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 276°, vom spec. Gewicht 1,127 bei 15°. Die aus dem Verseifungsproduct abgeschiedene *Trimethylentricarbonsäure* (1, 1, 2) $CH_2=[-C(COOH)_2, -CH-COOH]$ wird in harten, glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 184° erhalten. Die wässerige Auflösung des Ammoniaksalzes giebt mit Bleiacetat und Silbernitrat weifse, krystallinische Niederschläge. Durch längeres Erhitzen der Säure auf 184 bis 190° entsteht unter Kohlensäureentwickelung ein Gemenge von β-Trimethylendicarbonsäure und deren Anhydrid. Durch Schütteln mit Aether gereinigtes *Trimethylendicarbonsäureanhydrid* $C_5H_4O_3$ krystallisirt in Nadeln vom Schmelzpunkt 57°. Wird letzteres mit Wasser auf 140° erhitzt, so erhält man prismatische Krystalle der *Trimethylendicarbonsäure.* Sie schmilzt bei 137° und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Durch Kochen mit Calciumcarbonat erhält man das *Calciumsalz* $C_5H_4O_4Ca$ in seideglänzenden Krystallen. Die wässerige Ammoniaksalzlösung giebt mit Bleiacetat und Silbernitrat weifse, krystallinische Niederschläge, mit Eisenchlorid hellgelbe Flocken, die im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich sind.

C. A. Bischoff und C. Rach (1) lieferten Beiträge zur Kenntnifs des *Acetylentetracarbonsäureesters.* Zur Darstellung desselben werden 2,3 g Natrium in absolutem Alkohol gelöst, 16 g Malonsäureester zugefügt und die klare Flüssigkeit mit Aether bis zur beginnenden Trübung versetzt. Hierauf werden 12,7 g Jod in Aether gelöst zufliefsen gelassen und durch Umschütteln die Entfärbung der ganzen Jodmenge bewirkt. Das Jodnatrium wird mit Wasser ausgezogen, die ätherische Schicht mit verdünnter Natriumthiosulfatlösung geschüttelt, getrocknet und abgedampft. Das hinterbleibende Oel erstarrt zu farblosen,

(1) Ber. 1884, 2781; vgl. C. A. Bischoff, JB. f. 1883, 1019.

bis 5 cm langen Prismen, die bei 76° schmelzen. 2 NaHC=$(COOC_2H_5)_2$ + $J_2$ = 2 NaJ + $CH(COOC_2H_5)_2$–$CH(COOC_2H_5)_2$. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Durch Anwendung derselben Reaction auf Dinatriummalonsäureester erhält man *Dicarbintetracarbonsäureester* (1) 2 $CNa_2$=$(COOC_2H_5)_2$ + 4 J = 4 NaJ + $C(COOC_2H_5)_2$=$C(COOC_2H_5)_2$. (Ausbeute 76 Proc. der Theorie.) Sie versuchten sodann die Isolirung des *Dinatriummalonsäureesters*. Beim Vermischen von 1 Mol. Malonsäureester mit 2 Mol. Natriumäthylat und so viel Alkohol, als eben zur Lösung des letzteren hinreicht, scheidet sich eine breiartige, gallertige Masse aus. Die durch Waschen mit Aether und Abpressen möglichst getrocknete Masse, welche nun ein feines, weifses Pulver darstellt, konnte nicht zu völlig constantem Gewicht getrocknet werden. Trennt man die Ausscheidung nicht von der Lösung, so erfolgt nach einigen Minuten von selbst Wiederauflösung; wird nun durch Aether eine Fällung hervorgerufen, so fällt ein feines, weifses Pulver, welches mit Aether ausgewaschen sich leicht trocknen läfst. Der Natriumgehalt würde auf die Verbindung NaHC=$(-COOC_2H_5$, –COONa) zeigen. Einen ähnlichen Körper CNa=(–COONa, $-COOC_2H_5)$–CH=$(-COOC_2H_5$, $-CH_3)$ erhält man durch kurzes Stehenlassen von 2,3 g Natrium, in Alkohol gelöst, mit 26 g *Propenyltricarbonsäureester* (2) und darauf folgende Fällung mit Aether. *Substitutionsproducte* des Acetylentetracarbonsäureesters können auf drei verschiedenen Wegen erhalten werden. 1) Durch Einwirkung von organischen Halogenverbindungen auf die Natriumverbindungen des Esters bei höherer Temperatur. Die Reaction zwischen Natriumacetylentetracarbonsäureester und Monochlormalonsäureester liefert jedoch neben *Dinatriumacetylentetracarbonsäureester* und unangegriffenem Chlormalonsäureester nur eine ganz kleine Menge einer in Wasser mit gelber Farbe sich lösenden Substanz, welche nicht isolirt werden konnte. 2) Die Substitution gelingt leicht durch Einwirkung der Natriumverbindung eines monosubstituirten Malonsäureesters auf Chlor-

(1) Conrad u. Guthzeit, JB. f. 1883, 1097. — (2) C. A. Bischoff, JB. f. 1880, 752.

malonsäureester. Aethylmalonsäureester (Siedepunkt 209°) wurde mit der entsprechenden Menge Natriumäthylat und Chlormalonsäureester in alkoholischer Lösung bis zur neutralen Reaction gekocht. Wasser fällt dann ein dickflüssiges, farbloses Oel, den *Monoäthylacetylentetracarbonsäureester*, $(COOC_2H_5)_2$=CH–C($C_2H_5$)=$(COOC_2H_5)_2$, welcher bei ungefähr 200° überging (Druck 150 mm). Wird der Ester mit Chlor behandelt, so bekommt man *Monochloräthylacetylentetracarbonsäureester* $(COOC_2H_5)_2$=CCl–C($C_2H_5$)=$(COOC_2H_5)_2$, ein sauer riechendes, in Wasser unlösliches Oel, welches bei 20° das spec. Gewicht = 1,076 gegen Wasser von 15° besitzt. 3) Durch die Einwirkung von Jod auf die ätherisch-alkoholischen Lösungen der obigen Natriumverbindungen. Aethenyltricarbonsäureester giebt so den bei 55,6° schmelzenden, in sechsseitigen Tafeln krystallisirenden *Butonhexacarbonsäureester* (1). Acetylentetracarbonsäureester nimmt *Chlor* langsam auf; erst bei 200° beginnt die Entfärbung, dabei entwickelt sich Salzsäure, viel Kohlensäure und wahrscheinlich Chloräthyl. Der zurückbleibende Syrup dürfte den unsymmetrischen *Dichloräthenyltricarbonsäureester* $(COOC_2H_5)_2$=CH–$CCl_2$–$COOC_2H_5$ darstellen. Um das symmetrische Derivat darzustellen, wurden die entsprechenden Mengen der alkoholisch-ätherischen Lösung des Natriumchlormalonsäureesters und der ätherischen Jodlösung zusammengebracht. Es entstand jedoch Dicarbintetracarbonsäureester.

Th. Curtius (2) sieht in der Ueberführung der *Amidosäuren der Fettreihe* in ihre diazotirten Aether eine *allgemeine Reaction* zur Erkennung derselben. Man erzeugt die salzs. Aether der Amidofettsäuren, indem man die zu prüfende Substanz — wenige Centigramme — in ein Reagenzrohr bringt, mit absolutem Alkohol übergiefst, Salzsäuregas bis zur Sättigung einleitet und den Alkohol darauf verjagt. Es bleibt in allen Fällen ein dicker Syrup zurück, den man in möglichst wenig kaltem Wasser löst, mit Aether überschichtet und dann mit einigen Tropfen einer concentrirten Lösung von Natrium-

(1) JB. f. 1883, 1019. — (2) Ber. 1884, 959; vgl. JB. f. 1883, 1039.

nitrit versetzt. Die Flüssigkeit wird gelb, trübe und es tritt geringe Stickstoffentwickelung ein. Man schüttelt sofort mit Aether aus, verdunstet die ätherische Lösung und erhält so den betreffenden Aether der Diazofettsäure in eigenthümlich riechenden gelben Oeltropfen, welche auf Zusatz von Salzsäure unter heftigem Aufbrausen ihren Stickstoff abgeben und den Aether der gechlorten Säure hinterlassen.

Nach E. Bofshard (1) spalten die *Amidosäuren*, wie *Asparagin-* und *Gutaminsäure*, *Leucin* und *Tyrosin* beim Erhitzen mit verdünnten Alkalien und alkalischen Erden keine durch Titration nachweisbare Ammoniakmenge ab; dagegen zerfallen sie bei Anwendung sehr concentrirter Kalilauge. Die mit *Asparagin* (2) angestellten Versuche ergaben auch hier nur die Abspaltung einer der Hälfte des gesammten Stickstoffgehaltes entsprechenden Ammoniakmenge. Die Annahme, dafs dann auch Asparaginsäure unter Ammoniakentwickelung und Bildung von Aepfelsäure zersetzt werde, ist sonach keine sichere.

O. Aschan (3) macht weitere (4) Mittheilung über die Einwirkung von *Senfölen* auf *Amidosäuren* und findet, dafs die aromatischen Senföle auf α-Amidofettsäuren unter Bildung substituirter *Sulfhydantoïne*, deren Constitution der des Hydantoïns entspricht, einwirken, dafs diese Sulfhydantoïne beim Kochen mit alkoholischem Kali ein Mol. Wasser aufnehmen und in die substituirten Sulfhydantoïnsäuren übergehen, welche jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur wieder ein Mol. Wasser abspalten, unter Bildung innerer Anhydride, endlich, dafs sowohl die aromatischen Senföle, wie auch die der Fettreihe mit m-Amidobenzoësäure beständige substituirte *Sulfuramidobenzoësäuren* liefern.

1) *Phenyl-α-methylsulfhydantoïn* $CS=[-N(C_6H_5)CO, -NH-CH(CH_3)]$ entsteht beim Zusammenschmelzen von Alanin und Phenylsenföl. Es bildet feine, farblose Prismen, welche in con-

(1) Zeitschr. anal. Chem. 1884, 160. — (2) JB. f. 1883, 1082. — (3) Ber. 1884, 420; ausführlich in „Om sulfokarbimiders in werkan på amidosyror". Akademish afhandling. Helsingfors 1884. — (4) JB. f. 1883, 476.

centrirter Schwefelsäure leicht löslich sind und durch Zusatz von Wasser wieder ausgefällt werden. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wurde das aus feinen Nadeln bestehende *Kaliumsalz* der *Phenyl-α-methylsulfhydantoïnsäure* erhalten : $CS=[-N(C_6H_5)CO, -NH-CH(CH_3)] + KOH = CS=[-NH(C_6H_5), -NH-CH=(-CH_3, -COOK)]$. Aus der wässerigen Lösung des Salzes fällen Mineralsäuren schwach gelbliche Tropfen der freien *Säure*, welche aber bald ein Mol. Wasser abspaltet, unter Rückbildung der ursprünglichen Verbindung. Die Lösung des Kaliumsalzes wird mit Silbernitrat oder Quecksilberchlorid versetzt schwarz (wegen Bildung der Sulfide), von Eisenchlorid gelb, von Kupfersulfat schmutzig grün gefärbt. Wird das *Phenyl-α-methylsulfhydantoïn* mit überschüssiger concentrirter Salzsäure 5 bis 6 Stunden auf 150° erhitzt, so tritt Zersetzung ein unter Bildung von Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Anilin und Alanin. Die Constitution des Phenyl-*α*-methylsulfhydantoïns wurde durch die Analogie seiner Bildungsweise und seiner Spaltungsproducte mit denen des Lactylharnstoffs ermittelt. 2) Phenylsulfhydantoïn $CS=[-N(C_6H_5)CO, -NH-CH_2]$ wird dargestellt durch Zusammenschmelzen von Glycocoll mit Phenylsenföl. Es krystallisirt in goldglänzenden Blättern des monosymmetrischen Systems und löst sich in Alkalien mit nach einiger Zeit verschwindender Rosafärbung. Silber- und Bleinitrat fällen aus den Lösungen der Alkalisalze die entsprechenden Schwefelmetalle. Wird der Körper mit der äquivalenten Menge alkoholischen Kalis gekocht, so geht er in das *Kaliumsalz* der *Phenylsulfhydantoïnsäure* $CS=[-NH(C_6H_5), -NH-CH_2-COOH]$ über. Diese bildet ein Oel, das bald in Phenylsulfhydantoïn zurückverwandelt wird. Phenylsulfhydantoïn und die entsprechende Säure sind isomer mit Phenylthiohydantoïn und Phenylthiohydantoïnsäure, in welchen Verbindungen das Schwefelatom an zwei Kohlenstoffatome gebunden ist (1). 3) *Phenyl-α-butylsulfhydantoïn* $CS=[-N(C_6H_5)CO, -NH-CH-(C_4H_9)]$, aus Leucin und Phenylsenföl, bildet

(1) Liebermann, JB. f. 1881, 382.

farblose, mikroskopische Prismen (aus Alkohol), welche bei 179° schmelzen. Ausbeute 60 Proc. der theoretischen. Die entsprechende Säure wurde nicht dargestellt. 4) Aus p-Tolylsenföl und Glycocoll wurde *p-Tolylsulfhydantoïn* $CS=[-N(C_7H_7)CO, -NH-CH_2]$ in Gestalt stark glänzender, goldgelber Prismen, welche bei 180° unter Zersetzung schmelzen, erhalten. Beim Kochen mit alkoholischem Kali tritt eine intensive Rothfärbung ein, welche sich als scharfe Reaction auf Glococoll, Phenyl- und p-Tolylsenföl, vielleicht auf sämmtliche aromatischen Senföle benutzen läfst. 5) p-Tolylsenföl und Alanin geben *p-Tolyl-α-methylsulfhydantoïn* $CS=[-N(C_7H_7)CO, -NH-CH(CH_3)]$. Das Product, aus Alkohol umkrystallisirt, bildet farblose mikroskopische Prismen vom Schmelzpunkt 197° (uncorr.) Wird es mit der äquivalenten Menge alkoholischen Kali's auf dem Wasserbade gekocht, so schiefst beim Erkalten der Lösung das *Kaliumsalz* der *p-Tolyl-α-methylsulfhydantoïnsäure* $CS=[-NH(C_7H_7), -NH-CH=(-CH_3, -COOK)]$ in feinen Nadeln an. Die freie Säure ist eine farblose Flüssigkeit, welche in 2 bis 3 Stunden vollständig in ihr inneres Anhydrid zurückverwandelt wird. Die Senföle der Fettreihe wirken weder in alkalischer Lösung, noch beim einfachen Erhitzen auf die Amidofettsäuren; es entstehen ölige, widerlich riechende Producte, welche weder krystallisiren, noch durch Destillation gereinigt werden können. Es wurde hierauf die Untersuchung auch auf eine aromatische Amidosäure ausgedehnt. 6) Gleiche Mengen von Phenylsenföl und m-Amidobenzoesäure wurden im Einschmelzrohre eine Stunde im Wasserbade erhitzt, der krystallinisch gewordene Inhalt mit warmer verdünnter Ammonflüssigkeit ausgezogen, die gelb gefärbte Lösung mit überschüssiger Salzsäure ausgefällt. Nach 2- bis 3maliger fractionirter Auflösung mit darauf folgender Ausfällung wurden feine weifse Nadeln vom Schmelzpunkt 260 bis 262° erhalten, welche die *m-Phenylsulfuramidobenzoësäure* $C_{14}H_{12}N_2O_2S = CS=[-NH(C_6H_5), -NH-C_6H_4-COOH]$ darstellen. Dieselbe ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer in Benzol und Ligroin. Silbernitrat fällt aus der neutralen Lösung

ihrer Alkalisalze sofort Silbersulfid, Eisenchlorid giebt eine gelbe, Bleiacetat eine weiße, Kupfersulfat eine graugrüne Fällung. Sie ist eine starke Säure, welche Kohlensäure aus den Alkalicarbonaten austreibt. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid zersetzt sich die Säure in Phenylsenföl und zwei krystallisirte, durch warmes Benzol leicht zu trennende Körper, wovon sich der eine durch seine Eigenschaften als identisch mit Foster's(1) *m-Acetamidobenzoesäure* $C_9H_9NO_3$ mit dem Schmelzpunkt 238 bis 240° (Foster 220 bis 230°) erwies, während der zweite, aus Benzol in silberglänzenden Aggregaten krystallisirende Körper $C_{14}H_{11}N_2O_2S(C_2H_3O)$ mit dem Schmelzpunkt 159 bis 160° sich als Zwischenproduct der Zersetzung $C_{14}H_{12}N_2O_2S + (C_2H_3O)_2O = C_2H_4O_2 + C_7H_5NS + C_9H_9NO_3$ herausstellte. Man kann annehmen, daß zuerst eine Acetylverbindung resultirt, welche bei weiterer Einwirkung in Senföl und Acetamidobenzoësäure zerfällt. 7) *m-Aethylsulfuramidobenzoësäure*, $C_{10}H_{12}N_2O_2S$, beim Kochen von Aethylsenföl mit m-Amidobenzoësäure in alkoholischer Lösung entstehend, giebt aus Alkohol umkrystallisirt kleine wasserhelle Prismen, die unter stürmischer Gasentwickelung bei 194 bis 195° (uncorr.) schmelzen. Sie gleicht sonst in ihren Eigenschaften der vorhergehenden Säure. 8) *m-Allylsulfuramidobenzoësäure*, $C_{11}H_{12}N_2O_2S$, bildet fettglänzende Krystallblätter vom Schmelzpunkt 189°.

J. M. Lovén (2) hat einige neue *Sulfoderivate* der Säuren der Fettreihe dargestellt. *Thioglycolsäure* wird einfach erhalten, wenn man eine wässerige, möglichst concentrirte Lösung von Monochloressigsäure mit einer ebenfalls concentrirten, frisch bereiteten Lösung der berechneten Menge Natriummonosulfid versetzt, nach beendigter Reaction ansäuert und mit Aether auszieht. Das *Bleisalz* $Pb(OCOCH_2)_2S$ ist ein in Wasser schwer löslicher krystallinischer Niederschlag. Wird die mit Alkalicarbonat neutralisirte Lösung der Säure mit einer 5 proc. Permanganatlösung oxydirt, und zwar am besten derart, daß man nur ein Drittel der Säure neutralisirt und dann abwech-

(1) JB. f. 1860, 300. — (2) Ber. 1884, 2817.

selnd in kleinen Portionen Permanganat und rückständige Säure hinzufügt, so dafs die Lösung möglichst neutral bleibt, so gelangt man zur *Sulfodiëssigsäure* $(CH_2COOH)_2SO_2$: $3(KOCOCH)_2S + 4KMnO_4 + 2H_2O = 3(CH_2COOK)_2SO_2 + 4KOH + 4MnO_2$. Die freie Säure krystallisirt in langen, luftbeständigen Tafeln, die bei 182° schmelzen, leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger löslich in Aether sind. Auf 200° erhitzt zerfällt sie glatt in Kohlensäure und Dimethylsulfon. Das *Baryumsalz* $Ba(OCOCH_2)_2SO_2 . 5H_2O$ wird in Gestalt feiner, verfilzter Nadeln erhalten, wenn man eine nicht zu verdünnte Säurelösung mit Baryumhydroxyd oder -carbonat sättigt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erwärmen mit der Mutterlauge geht es in die beständigere Modification mit 1 Mol. Wasser über, welche zu Krusten vereinigte kleine Prismen bildet. Auf 150° erhitzt, zersetzt es sich und liefert *Dimethylsulfon*: $Ba(OCOCH_2)_2SO_2 + H_2O = BaCO_3 + CO_2 + (CH_3)_2SO_2$. Der *Aethyläther* $(CH_2COOC_2H_5)_2SO_2$, durch kurzes Erhitzen der Säure mit Alkohol und etwas concentrirter Schwefelsäure erhalten, ist ein dickes, in Wasser fast unlösliches Oel, welches sich bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destilliren läfst. Mit einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat giebt der Aether einen voluminösen, amorphen Niederschlag der Verbindung $(CHNa{-}COOC_2H_5)_2SO_2$. Beim Schütteln mit gewöhnlicher concentrirter Ammonflüssigkeit löst sich der Aether auf und es scheidet sich das *Amid* $(CH_2CONH_2)_2SO_2$ in glänzenden Blättchen ab. Es ist in kaltem Wasser wenig, in heifsem leicht löslich und bräunt sich gegen 200° ohne vorher zu schmelzen.

*Sulfodipropionsäure* $[CH(CH_3)COOH]_2SO_2$, auf dem schon beschriebenen Wege aus Thiodilactylsäure dargestellt, krystallisirt in vierseitigen, luftbeständigen Tafeln, die in Wasser, Alkohol und Aether äufserst leicht löslich sind und bei 155 bis 156° schmelzen. Aufserdem wurde die Säure synthetisch aus Sulfodiëssigsäureäther (11,9 g), Natriumäthylat (2,3 g in der zwanzigfachen Menge Alkohol gelöst) und Jodmethyl (15 g) bereitet. Der erhaltene *Aethyläther* $(C_2H_4COOC_2H_5)_2SO_2$ liefert beim Verseifen mit Barytwasser eine Säure, welche mit der durch Oxydation

dargestellten völlig übereinstimmt. Bei der trocknen Destillation giebt sie Diäthylsulfon. *Sulfodibuttersäure* $[CH(C_2H_5)COOH]_2SO_2$, durch 3 bis 4 stündiges Erhitzen auf 120 bis 130° eines Gemenges von 1 Mol. Sulfodiëssigsäureäther, 2 Mol. Natriumäthylat und etwas mehr als 2 Mol. Jodäthyl und Verseifung des Aethers mit Barytwasser dargestellt, bildet quadratische Octaëder, die bei 152° schmelzen. Setzt man zu einem Gemenge von Sulfodiessigsäure (1 Mol.), Natriumäthylat (2 Mol.) und Jodmethyl (2 Mol.) nach stattgefundener Reaction nochmals 2 Mol. Natriumäthylat und Jodmethyl, erhitzt dann durch 6 bis 8 Stunden am Rückflußkühler und zersetzt das Reactionsproduct mit Barytwasser, so gelangt man zur *Sulfodiisobuttersäure* $[C(CH_3)_2COOH]_2SO_2$ vom Schmelzpunkt 188°. Das *Baryumsalz* $SO_2(C_3H_6COO)_2Ba \cdot 2^1/_2 H_2O$ krystallisirt in feinen, glasglänzenden Nadeln, welche in kaltem Wasser wenig, in heißem ziemlich leicht löslich sind.

G. Arth (1) findet in der Einwirkung alkoholischen Kali's auf *Urethane* eine allgemeine Reaction auf dieselben : $CO(NH_2, OR) + KOH = CNOK + R{-}OH + H_2O$. Wird *Aethylcarbamat* mit der theoretischen Menge alkoholischen Kali's gekocht, so scheidet sich nach dem Erkalten eine reichliche Krystallisation von glänzenden, harten Blättern des cyansauren Kali's aus. Die Ausbeute betrug 65 Proc. der Theorie.

Schlagdenhauffen (2) fand an einem Zinkgefäß, worin Terpentinöl aufbewahrt wurde, einen weißen Ueberzug, in welchem *ameisens.* und *terebentins. Zinkoxyd* nachgewiesen wurde. Die Bildung der Säuren würde nach der Gleichung stattfinden: $C_{10}H_{16} + O_7 = C_9H_{14}O_5 + CH_2O_2$.

Br. Pawlewski (3) hat den schon von Fatianow (4) beschriebenen *Kohlensäure-Aethylphenyläther* auch durch Behandlung einer Mischung von Chlorkohlensäureäther und Phenol mit Aluminiumchlorid erhalten. Derselbe destillirte zwischen 200

(1) Compt. rend. 98, 521; Bull. soc. chim. [2] 42, 334. — (2) Chem. Centr. 1884, 634 (Ausz.). — (3) Ber. 1884, 1205. — (4) JB. f. 1864, 477; vgl. auch Hentschel, JB. f. 1883, 884.

und 210° fast ohne Rückstand, während Fatianow als Siedepunkt 234° angiebt.

J. Peter und O. de Rochefontaine (1) haben wasserfreies, krystallisirtes *Zinkacetat* dargestellt, indem Sie das gewöhnliche krystallisirte Zinkacetat bei 150 bis 200° trockneten und mit der 8- bis 10 fachen Menge wasserfreier Essigsäure kochten. Die möglichst unter Luftabschlufs heifs filtrirte Lösung wird dann im verschlossenen Kolben erkalten gelassen. An der Wand des Kolbens scheiden sich sehr regelmäfsige, kleine octaëdrische Krystalle des wasserfreien Salzes ab, welche an der Luft kein Wasser mehr aufnehmen.

Nach A. Reychler (2) läfst sich *Diammoniaksilberacetat* $C_2H_3O_2Ag(NH_3)_2$ leicht darstellen, wenn man über Silberacetat einen Strom trocknen Ammoniaks hinstreichen läfst. Man erhält so eine weifse Substanz, welche an der Luft Ammoniak verliert und in Wasser leicht löslich ist.

Wird nach J. Ch. Essner (3) *Acetamid* der Einwirkung nascirenden Wasserstoffs aus Natriumamalgam unterworfen, so erhält man eine kleine Menge *Alkohol*, während der gröfsere Theil des Acetamids in Natriumacetat umgewandelt wird. Durch Natrium bei Gegenwart von saurem kohlensaurem Natron bildet sich mehr Alkohol und durch Wasserstoff, welcher mittelst des Gladstone-Tribe'schen Kupfer-Zinkelementes erzeugt wurde, tritt neben Alkohol, *Aldehyd* und ein öliges Product, welches sich bei der Destillation zersetzt, auf: $C_2H_3O{-}NH_2 + 2\,H_2 = NH_3 + C_2H_6O$; $C_2H_3O{-}NH_2 + H_2 = NH_3 + C_2H_4O$.

W. Hentschel (4) gründet auf die Spaltung des Essigsäureanhydrides durch Chlor in Chloracetyl und Monochloressigsäure und die Bildung neuer Mengen Anhydrid aus Chloracetyl und Eisessig ein Verfahren zur Darstellung von *Monochloressigsäure*: 1) $(CH_3CO)_2O + 2\,Cl = CH_2ClCOOH + CH_3{-}COCl$; 2) $CH_3{-}COCl + CH_3COOH = (CH_3CO)_2O + HCl$. Er bringt mehrere kg Acetanhydrid in ein mit Rückflufskühler versehenes,

(1) Bull. soc. chim. [2] 42, 573. — (2) Ber. 1884, 47. — (3) Bull. soc. chim. [2] 42, 98. — (4) Ber. 1884, 1286.

mehrfach tubulirtes Gefäfs und leitet unter gleichzeitigem Zufliefsen von wasserfreiem Eisessig einen Strom trockenen Chlorgases in das auf 100° erhitzte Anhydrid. Wenn kein Chlor mehr aufgenommen wird, destillirt man das Gemenge und fängt das zwischen 180 und 187° siedende Product gesondert auf. Dasselbe bildet bei zweckmäfsiger Leitung des Vorganges die Hauptmenge des Rohproductes.

Nach B. Tollens (1) gehört die *Monochloressigsäure* zu denjenigen organischen Substanzen, welche in zwei, durch ihren Schmelzpunkt verschiedenen Modificationen auftreten. Krystalle von Monochloressigsäure wurden zwischen Papier geprefst und dann mit etwas Wasser geschmolzen und diese beiden Operationen öfter wiederholt. Die über Schwefelsäure getrockneten Proben schmolzen bei 62 bis 64,5°. Wurde die wieder erstarrte Säure zum zweiten Male geschmolzen, so zeigte sich in den meisten Fällen ein niedrigerer Schmelzpunkt von 53 bis 54°, besonders dann, wenn das Wasserbad bei der ersten Erhitzung bis 70° erwärmt wurde. Hatte man jedoch vor der zweiten Schmelzung in die erstarrte Masse eine Spur krystallisirter Säure gebracht, so blieb der Schmelzpunkt derselbe, nämlich 62 bis 64° und man konnte deutlich die Erscheinung beobachten, dafs die Probe weifs und opak wurde. Nimmt man ein sehr grofses Wasserbad und führt die Erwärmung mittelst eines Thermoregulators noch langsamer durch, so dafs die Temperatur 1/2 bis 1 Stunde constant bleibt, so kann man die Schmelzpunktsintervalle noch mehr begrenzen. Der Schmelzpunkt der stabilen Modification erwies sich jetzt zwischen 62,5 und 63,2° liegend, der Erstarrungspunkt bei 62 bis 62,5°. Die labile Modification zeigte jetzt einen Schmelzpunkt von 52 bis 52,5°.

C. A. Lobry de Bruyn (2) berichtete über *Propenylglycolsäure*, $CH_3-CH=CH-CH(OH)COOH$. Wird *Crotonaldehyd* mit einem Ueberschusse von wässeriger Blausäure (50 prec.) durch 14 Tage auf eine Temperatur von 40°, sodann durch

(1) Ber. 1884, 664. — (2) Bull. soc. chim. [2] 42, 159.

10 Tage auf 70 bis 80° bis zum Verschwinden des Aldehyds erwärmt, das bräunlich gefärbte Cyanhydrin nach dem Verdunsten der überschüssigen Blausäure mit Salzsäure versetzt, die vom ausgeschiedenen Chlorammonium abgetrennte Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und hierauf mit Aether ausgeschüttelt, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des Aethers die Säure als eine bräunliche, mit Wasser leicht mischbare Flüssigkeit. Wird die wässerige Lösung mit Barytwasser neutralisirt, so erhält man das krystallinische *Baryumsalz* $(C_6H_7O_3)_2Ba$.

R. Engel (1) kommt nach einer längeren Betrachtung über die Formeln einiger Ammoniaksalze zu dem Schlusse, daſs die Metallsalze der *Glyoxylsäure* die Formel der *Dioxyessigsäure* $CH(OH)_2$-COOM besitzen und daſs den Alkohol-Säuren von der Formel –CH(OH)–COOH eine besondere Gruppe von Stickstoffverbindungen entspräche, welche weder als Ammoniaksalze, noch als Amide angesehen werden dürfen. Von den ersteren unterscheiden sie sich durch die Differenz von 1 Mol. Wasser, von den letzteren dadurch, daſs sie sich bei Gegenwart von Wasser wie die Ammoniaksalze verhalten. Das Ammoniaksalz der Glyoxylsäure, welchem man die Formel CHO–$COONH_4$ beilegt, würde dann analog dem *Lactamin* (2) die Formel $CH(OH)_2$ –$COONH_4$ — $H_2O$ = (–CH(OH)COO–)=$(NH_3)$ haben. In analoger Weise ist die *Mesoxalsäure* und deren Ammoniaksalz zu schreiben.

F. Mylius (3) erhitzte *Sarkosin* bis zum Schmelzen (210 bis 215°) und fand, daſs neben reichlicher Kohlensäureentwicklung mit den Wasserdämpfen eine flüchtige Base überging, welche durch die Analysen der Gold- und Platindoppelsalze als *Dimethylamin* erkannt wurde. Der Rückstand, ein kaum gelblich gefärbtes Oel, wurde durch Ueberdestilliren als weiſse, blättrige Krystallmasse gewonnen, die aus heiſsem Alkohol umkrystallisirt farblose Prismen vom Schmelzpunkt 149 bis 150° liefert. Sie sind in Wasser sehr leicht löslich und unterscheiden sich schon durch ihren bitteren Geschmack von Sarkosin. Die

(1) Compt. rend. 98, 628. — (2) Dieser JB. S. 600. — (3) Ber. 1884, 286.

Verbindung ist *Sarkosinanhydrid* $C_3H_5NO = C_3H_7NO_2 - H_2O$. Das Mol. mufs nach den Untersuchungen der Doppelsalze der Verbindung durch die Formel $C_6H_{10}N_2O_2$ ausgedrückt werden. Der Körper, welchen schon Traube (1) aufgefunden aber nicht richtig gedeutet hat, indem Er ihm die Formel $C_6H_{12}N_2O_3$ gab, verhält sich gegen Pflanzenfarbstoffe neutral, verbindet sich nicht mit Säuren, wohl aber bildet er Doppelsalze, so dafs ihm die Eigenschaften einer schwachen Base zukommen. Das *Platindoppelsalz* kann in zwei Formen, aus Wasser krystallisirt in grofsen sechsseitigen Tafeln von der Zusammensetzung $2(C_6H_{10}N_2O_2 . HCl) . PtCl_4 . 4 H_2O$, aus Alkohol in Würfeln oder rechtwinkeligen Prismen $2(C_6H_{10}N_2O_2 . HCl) . PtCl_4 . 2 H_2O$, erhalten werden. Das *Golddoppelsalz* $2(C_6H_{10}N_2O_2)HCl . AuCl_3 . 2 H_2O$ bildet aus Wasser umkrystallisirt violett spiegelnde Prismen. Die Doppelverbindung des Sarkosinanhydrids mit Quecksilberchlorid ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht löslich und erscheint in grofsen farblosen Prismen. Versetzt man eine wässerige Lösung des Anhydrids mit Bromwasser, so scheiden sich rothgefärbte durchsichtige Prismen aus, welche in Wasser schwer löslich sind und an der Luft allmählich das Brom unter Zurücklassung von Anhydrid verlieren. Durch Oxydation des Sarkosinanhydrids mit Chamäleonlösung wurde *Dimethyloxamid* und Kaliumoxalat erhalten und so die Frage nach der Constitution der Verbindung, welcher die Formel $\overline{CO-N(CH_3)-CH_2-CO-N-(CH_3)-CH_2}$ zukommt, entschieden.

H. Silberstein (2) studirte das Verhalten der *Betaïne* bei höherer Temperatur und wählte zu diesem Zwecke Phenylbetaïn. 1) Wird Phenylbetaïnchlorid auf $100^0$ erhitzt oder auch blofs ein Gemisch von *Dimethylanilin* und überschüssiger *Monochloressigsäure* erwärmt, so zerfällt es ziemlich glatt in Dimethylanilin, Chlormethyl und Kohlensäure: $[C_6H_5, (CH_3)_2]\equiv N=(Cl, CH_2COOH) = [C_6H_5, (CH_3)_2]\equiv N + CH_3Cl + CO_2$. Beim Erhitzen des Phenylbetaïnesters oder eines Gemisches von Chloressigsäureester und Dimethylanilin erhält man *salzs. Phenylmethylglycocoll*: 1) $[C_6H_5,$

(1) JB. f. 1882, 800. — (2) Ber. 1884, 2660.

$(CH_3)_2]\equiv N=(Cl, CH_2COOC_2H_5) = (C_6H_5, CH_3)=N-CH_2-COOC_2H_5 + CH_3Cl$; 2) $(C_6H_5, CH_3)=N-CH_2-COOC_2H_5 + 2\,HCl = (C_6H_5, CH_3)=N-CH_2-COOH \,.\, HCl + C_2H_5Cl$. 60 g des Gemisches wurden am Rückflufskühler während 8 Stunden bis auf 130° erhitzt, die erkaltete Flüssigkeit kurze Zeit mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade digerirt und der erhaltene Krystallbrei wiederholt aus warmer concentrirter Salzsäure umkrystallisirt. Das salzs. Phenylmethylglycocoll stellt farblose Prismen dar, die sich leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol und sehr wenig in kalter concentrirter Salzsäure lösen. Bei längerem Erhitzen des Salzes mit Wasser und Verdampfen der Flüssigkeit resultirt salzs. Dimethylanilin: $(C_6H_5, CH_3)=N-CH_2-COOH \,.\, HCl = [C_6H_5, (CH_3)_2]\equiv N\,.\,HCl + CO_2$. 2) Durch anhaltendes Digeriren eines Gemenges von gleichen Mol. Dimethylanilin und Chloracetamid in Alkohol und Fällen der bis zur starken Concentration eingedampften Flüssigkeit mit Aether bekommt man farblose Krystalle des *Phenylbetaïnamids* $[C_6H_5, (CH_3)_2]\equiv N=(Cl, CH_2CONH_2)$, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. 3) Sowohl beim Erhitzen des Phenylbetaïnamids, wie eines Gemisches von je ein Mol. Chloracetamid und Dimethylanilin auf 110 bis 120° findet eine regelmäfsige Entwicklung von Chlormethyl statt und die Flüssigkeit erstarrt nach dem Erkalten zu einem Krystallbrei. Der aus Alkohol umkrystallisirte und bei 110° getrocknete Körper erwies sich als *Phenylmethylglycocollamid*, $(C_6H_5, CH_3)=N-CH_2-CONH_2$. Dasselbe ist schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heifsem Wasser und Alkohol, aus welchem es in atlasglänzenden Prismen oder Blättchen krystallisirt. Es schmilzt bei 163°. Vorsichtig erhitzt sublimirt es, aber bei der Destillation zersetzt sich ein grofser Theil unter Bildung von Ammoniak, Dimethylanilin und anderen Producten. Durch Behandeln mit Salzsäure erhält man das *salzs. Salz* $(C_6H_5, CH_3)=N-CH_2-CONH_2 \,.\, HCl$ in farblosen Prismen, die sich in Wasser leicht, in Alkohol schwieriger lösen. Wird es mit Alkalien gekocht, so entwickelt sich Ammoniak und die Lösung scheidet beim Neutralisiren Phenylmethylglycocoll ab. Das Phenylmethylglycocollamid löst sich

auch durch Zusammenschmelzen von Methylanilin und Chloracetamid auf dem Wasserbade, Fällen der wässerigen, heißen Lösung mit Ammoniak und Umkrystallisiren aus heißem Wasser oder Alkohol leicht rein erhalten. Die Zersetzung des Phenylbetaïnamids findet nach der Gleichung statt: $[C_6H_5, (CH_3)_2]\equiv N=(Cl, CH_2CONH_2) = (C_6H_5, CH_3)=N-CH_2-CONH_2 + CH_3Cl$. 4) Von den übrigen Chloressigsäuren wurden noch die *Di-* und *Trichloressigsäure* in Untersuchung gezogen. Erstere zerfällt beim Erhitzen mit *Dimethylanilin* augenscheinlich in $CO_2$ und $CH_2Cl_2$, letztere schon bei 60 bis 70° ganz glatt in Chloroform und Kohlensäure. Schmilzt man kurze Zeit Trichloressigsäure mit Dimethylanilin zusammen oder erhitzt dieses Gemenge in Benzol und schüttelt dann mit Ligroin aus, so gelingt es, das intermediäre Product in Form von spießigen, farblosen Prismen, welche vielleicht *Dichlorphenylbetain* $[C_6H_5, (CH_3)_2]\equiv N=(Cl, CCl_2-COOH)$ sind, zu gewinnen. Bei Anwendung von Trichloressigsäureester erhält man nach demselben Vorgange ein Oel, wahrscheinlich $[C_6H_5, (CH_3)_2]\equiv N=(Cl, CCl_2-COOC_2H_5)$. Auch andere tertiäre Basen, wie Diäthylanilin, Methylphenylanilin, Pyridin und Chinolin bewirken mehr oder weniger leicht die Zerlegung der Trichloressigsäure in Chloroform und Kohlensäure.

Th. Curtius (1) brachte einen ausführlichen Bericht über *Acetursäure (Acetylglycin)*. Was die Darstellung dieser Säure betrifft, so wurde nach zwei Methoden verfahren. 1) Sehr fein pulverisirtes *Glycin* (40 g), Essigsäureanhydrid (60 g) und Benzol (250 g) werden vier Stunden am Rückflußkühler gekocht, das Benzol abdestillirt, der Rückstand in heißem Weingeist gelöst und die Flüssigkeit durch Kochen mit Thierkohle entfärbt. Die sich ausscheidende Säure wird nahezu in berechneter Menge gewonnen: $2 NH_2-CH_2-COOH + (CH_3-CO)_2O = H_2O + 2 CH_3-CO-NH-CH_2-COOH$. 2) 30 g fein gepulvertes, trocknes Glycinsilber werden mit 16 g Chloracetyl und 200 g Benzol längere Zeit am Rückflußkühler gekocht. Benzol und Chloracetyl werden abdestillirt, der Rückstand mit sehr

(1) Ber. 1884, 1662.

verdünntem Alkohol ausgezogen, überschüssiges Silber durch $H_2S$ entfernt und die Lösung durch Kochen mit Thierkohle entfärbt. Aus dem Filtrate scheidet sich zunächst ein Gemenge von schwer löslichen, complicirt zusammengesetzten Säuren aus, sodann nach weiterem Eindampfen Acetursäure, welche durch Umkrystallisiren gereinigt wird : $AgNH-CH_2-COOH + CH_3-COCl = AgCl + CH_3-CO-NH-CH_2-COOH$. Die Ausbeute an Acetursäure ist hier eine schlechtere, da der Procefs viel verwickelter verläuft. Der Hauptbestandtheil des sich zuerst ausscheidenden Productes ist ein Analogon zu der entsprechenden Benzoylverbindung $C_{10}H_{11}N_3O_4$ (1). Durch Umkrystalliren aus Wasser erhält man diese, noch nicht näher untersuchte Säure als weifses, mikrokrystallinisches Pulver, welches oberhalb 260° nach vorhergehender Schwärzung schmilzt und intensive Biuretreaction giebt. Beim Kochen mit Mineralsäuren zerfällt sie in Essigsäure, Glycocoll und einen stickstoffhaltigen Körper. Die nach obigen zwei Methoden erhaltenen Säuren sind identisch. Die Acetursäure krystallisirt aus einer heifs gesättigten, wässerigen Lösung bei langsamem Abkühlen derselben in speerförmigen, strahlförmig um einen Punkt gruppirten Krystallen. Senkrecht zu ihrer Längsaxe sind sie vollkommen spaltbar. Läfst man die Säure aus einer verdünnten wässerigen Lösung durch allmähliches Verdunsten der Flüssigkeit ausscheiden, so bilden sich kleine, glänzende, optisch zweiaxige Krystalle, welche aus knieförmigen Zwillingen mit schiefer Endfläche bestehen. Sie schmilzt ohne Veränderung bei 206°. 1 Liter Wasser von 15° löst 27 g Säure. Von kaltem absolutem Alkohol wird sie in beträchtlicher Menge aufgenommen; in heifsem Weingeist ist sie leicht, in siedendem Aether, Benzol und Toluol nicht löslich. Von Essigäther und Chloroform werden beim Kochen nur Spuren gelöst. Die Säure färbt sich mit Eisenchlorid roth, mit Phenol und unterchlorigsauren Salzen tiefblau. Die Verbindungen des Acetylglycins mit Säuren sind unbeständig und zerfallen leicht wieder in ihre Componenten. *Salze. Acetylglycin* wird durch

(1) JB. f. 1883, 1041.

Zusammenreiben von fein pulverisirter Acetursäure mit soviel concentrirter Salzsäure als zur Lösung erforderlich, in kleinen Krystallnädelchen erhalten, welche schon im Vacuum und in Berührung mit Wasser wieder zerfallen. *Schwefels. Acetylglycin* bildet lange durchsichtige Prismen, welche beim Verdunsten im Vacuum wieder unter Zersetzung in Lösung gehen. Die Acetursäure verbindet sich leicht mit Basen zu beständigen, krystallisirenden Salzen, welche sich durch grofse Löslichkeit in Wasser auszeichnen. Das *Silbersalz* $C_4H_6NO_3Ag$ entsteht beim Versetzen einer concentrirten Lösung des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat. Die Krystalle bestehen aus keilförmigen, klinobasischen Blättchen, welche auch in heifsem absolutem Alkohol unlöslich sind. Durch Kochen mit Wasser werden sie sehr langsam zersetzt. Das *Ammoniaksalz* $C_4H_6NO_3(NH_4) . H_2O$ krystallisirt in Nadeln oder grofsen, schmalen, klinobasischen Tafeln, welche nach zwei zu einander senkrechten Richtungen wenig vollkommen spaltbar sind und schöne Zwillingsstreifungen zeigen. Die Krystalle verlieren zwischen 90 und 100° ihr Krystallwasser und zerfallen beim Erhitzen auf 115 bis 117° oder beim Kochen mit Wasser oder Alkohol in Ammoniak und freie Säure. In heifsem Weingeist ist das Salz schwer löslich, von absolutem Alkohol wird es noch weniger aufgenommen. Das *Baryumsalz* $(C_4H_6NO_3)_2Ba . 5 H_2O$ erhält man durch Kochen einer wässerigen Lösung der Säure mit überschüssigem Baryumcarbonat. Das Filtrat erstarrt zu einer amorphen gallertartigen Masse, welche beim Stehen unter verdünntem Alkohol in büschelförmig vereinigten Nadeln krystallisirt, welche aber rasch zerfliefsen und in die amorphe Modification übergehen. Es verliert beim Erhitzen nur einen Theil seines Krystallwassers, gegen 200° schmilzt es zu einer röthlichen Masse und erst zwischen 250 und 260° tritt völlige Zersetzung ein. Das Salz ist in Wasser und Weingeist sehr leicht, dagegen in absolutem Alkohol auch in der Wärme schwer löslich. Das *Kupfersalz* $(C_4H_6NO_3)_2Cu . 4^1/_2 H_2O$ krystallisirt aus einer Lösung von salpeters. Kupferoxyd in wässerigem aceturs. Ammonium in himmelblauen Nadeln. Dieselben, regelmäfsige rhombische Prismen, verlieren bei 105°

$3^1/_2$ Mol., bei wenig über 120° sämmtliches Krystallwasser. In kaltem absolutem Alkohol ist es ziemlich leicht, in heifsem sehr leicht mit grüner Farbe löslich. Das *Thalliumsalz* $C_4H_6NO_3Tl$. (?) $H_2O$ wird beim Verdunsten der wässerigen Lösungen von salpeters. Thalliumoxydul und Ammoniaksalz in kleinen Krystallen erhalten. Das Salz zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Das Nickel-, Magnesium-, Blei- und Quecksilbersalz ist krystallinisch. Die Aether der Acetursäure sind im Allgemeinen leicht löslich, reagiren neutral und zerfallen durch Behandeln mit Säuren und Alkalien leicht in Glycocoll, Essigsäure und Alkohol. Sie krystallisiren ausgezeichnet und zeigen Ueberschmelzungserscheinungen. Der *Methyläther* $C_4H_6NO_3$–$CH_3$ krystallisirt in langen rhombischen Tafeln, welche bei 58,5° (725 mm) schmelzen und bei 254° (712 mm) unzersetzt sieden. Die Krystalle sind optisch zweiaxig. Der Aether ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer in Aether. Der *Aethyläther* $C_4H_6NO_3$–$C_2H_5$ krystallisirt in rechtwinkeligen, rhombischen Platten. Er ist hygroskopisch und in allen Lösungsmitteln leicht löslich, schmilzt bei 48° (725 mm) und siedet bei 260° (712 mm). Bei längerem Erhitzen auf 240 bis 250° wird Acetamid abgespalten. Leitet man (1) in die alkalisch wässerige Lösung des Aethyläthers Chlor ein, so erhält man den *Acetylglycolsäure-Aethyläther* 2 $CH_3CO$–$NH$ $CH_2COOC_2H_5 + 3\,Cl_2 + 2\,H_2O = 2\,(CH_3CO)OCH_2COOC_2H_5 +$ $6\,HCl + N_2$. Derselbe bildet eine leicht bewegliche farblose Flüssigkeit mit dem Siedepunkt 175 bis 177°. Man erhält indessen nur eine geringe Ausbeute. *Aceturamid* $CH_3CO$–$NHCH_2$–$CONH_2$ bildet sich in geringer Menge beim gelinden Erwärmen von Acetursäureäther mit wässerigem Ammoniak. Es krystallirt in farblosen, rhombischen Tafeln, welche bei 137° schmelzen und ist unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol und Wasser, Durch Kochen mit diesen beiden Lösungsmitteln wird es zersetzt.

Vergleicht man nach L. Henry (2) die Löslichkeit der Säuren der *Oxalsäurereihe* $(CH_2)_n$=$(COOH)_2$, so findet man, dafs

(1) Nach dem Vorgange von Gößmann, JB. f. 1854, 470. — (2) Compt. rend. 99, 1157.

die Säuren mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoffatomen schwer löslich, diejenigen mit einer ungeraden Anzahl ziemlich leicht löslich sind. In beiden Gruppen nimmt die Löslichkeit mit steigendem Molekulargewichte ab. Die leichte Löslichkeit der *Malonsäure* findet sich bei allen ihren Mono- oder Disubstitutionsproducten, welche durch Eintritt von Alkyl in die Methylengruppe entstehen. Während die *Isobernsteinsäure* leicht löslich ist, zeigt die *normale* Säure geringe Löslichkeit. Der sehr wenig löslichen *Fumarsäure* kommt daher vielleicht die Formel COOH–CH=CH–COOH, der leicht löslichen *Maleïnsäure* die Formel $(COOH)_2$=C=$CH_2$ zu.

Nach A. Staub und W. Smith (1) schmilzt ganz reine wasserfreie *Oxalsäure* bei 186 bis 187° unter Zersetzung, also beträchtlich höher als gewöhnlich in den Lehrbüchern angegeben wird.

H. Schiff (2) hat nach einer einfacheren Methode als Griefs (3) *Oxalamidosäuren* und ihre Derivate dargestellt. Er erhielt *m-Benzamoxalsäure-Aethyläther*, $C_2H_5OCO$–$CONHC_6H_4COOH$, durch Auflösen von *m-Amidobenzoësäure* in mit dem gleichen Volum absoluten Alkohols versetztem *Oxalsäureäther* unter Erwärmen und Umkrystallisiren des Reactionsproducts aus Alkohol, in farblosen glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 225°. Beim Schmelzen der Verbindung hinterbleibt ein in Alkohol sehr wenig löslicher Körper, während gleichzeitig Oxalsäureäther überdestillirt. Der Rückstand, die *m-Oxalyldibenzamsäure*, $C_2O_2$=$(NHC_6H_4COOH)_2$, schmilzt nicht ohne Zersetzung, löst sich leicht in concentrirter Schwefelsäure und wird durch Wasser wieder unverändert ausgefällt. Beim Kochen mit Kalilauge zerfällt die Säure in Oxalat und Amidobenzoat. Sie entsteht auch in kleiner Menge bei längerem Kochen einer concentrirten Lösung von Amidobenzoësäure in Oxalsäureäther als ein feines weifses Pulver. *Benzamoxamid*, $NH_2CO$–$CONHC_6H_4COOH$, wird beim Erhitzen einer Lösung von Benzamoxalsäureäther in 20 Thln.

(1) Ber. 1884, 1742 (1). — (2) Ber. 1884, 401; Gazz. chim. ital. 14, 226. — (3) Ber. 1883, 336, Note (1).

Alkohol mit Ammoniak durch 10 Minuten auf 50 bis 55° und Zersetzen des gebildeten Ammoniaksalzes mit Salzsäure in weifsen kleinen, in Wasser nicht löslichen Krystallen erhalten. Es bildet sich auch aus dem Ammoniaksalze durch Erhitzen desselben auf 110 bis 120°. *Benzamoxanilid* wird in farblosen glänzenden Schuppen erhalten, wenn man Benzamoxalsäureäther mit Anilin erwärmt. Es schmilzt bei 300 bis 305° unter Zersetzung. Kocht man Oxalsäureäther mit einer alkoholischen Lösung vom m-Amidobenzamid, so scheidet sich *m-Oxalyldibenzamdiamid*, $C_2O_2=(NHC_6H_4CONH_2)_2$, als weifses, kaum krystallinisches, unschmelzbares, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr wenig lösliches Pulver ab, während aus der alkoholischen Lösung *m-Amidobenzamoxalsäure-Aethyläther*, $C_2H_5OCO-CONHC_6H_5CONH_2$, kleine weifse Nadeln vom Schmelzp. 191,5°, gewonnen wird. In besserer Ausbeute erhält man letzteren beim Schmelzen von Oxalsäureäther mit einem kleinen Ueberschufs von Amidobenzamid; für sich erhitzt giebt er Oxalsäureäther und Oxalyldibenzamdiamid. Amidosalicylsäure liefert einen gut krystallisirenden Aether der *Salicylamoxalsäure*. Wird *Malonsäureäther* in der oben angegebenen Weise mit m-Amidobenzoësäure einige Stunden rückfliefsend erhitzt, so entstehen gleichzeitig beide den Oxalsäurederivaten entsprechende Verbindungen. *m-Malonyldibenzamsäure*, $CH_2=(CONHC_6H_4COOH)_2$, scheidet sich bereits während des Kochens als weifses krystallinisches Pulver ab, während man als Hauptproduct den *m-Benzammalonsäureäther*, $C_2H_5OCO-CH_2-CONHC_6H_4COOH$, beim Verdampfen des alkoholischen Filtrats in langen silberglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 172 bis 173° erhält. Bei derselben Temperatur erstarrt die geschmolzene Masse aufs Neue, indem Malonsäureäther abdestillirt und die vorherige Verbindung sich bildet. — Weniger glatt verläuft die Einwirkung von Oxalsäureäther auf Amidofettsäuren. *Alanin* löst sich unter Kohlensäureentwicklung in kochendem Oxalsäureäther und nach dem Ausziehen der erkalteten Flüssigkeit mit Wasser hinterbleibt eine weifse Krystallmasse, welche aus heifsem Wasser in seideglänzenden Nadeln

vom Schmelzpunkt 135 bis 138° anschiefst. Die Verbindung (1), deren Zusammensetzung noch nicht festgestellt ist, giebt durch Salzsäure zersetzt Aethylamin. Der wässerige Auszug enthält eine nicht krystallisirende Masse, welche sich als starke Säure erweist.

C. A. Lobry de Bruyn (2) hat bei der Darstellung von *Propionylbromid* und *-cyanid* von den bisherigen Angaben abweichende Resultate gefunden. *Propionylbromid*, $C_3H_5OBr$, aus Propionsäure und Phosphortribromid erhalten, siedet nicht bei 96 bis 98°, sondern bei 103,5 bis 104° (759 mm). Das spec. Gewicht ist 1,52 bei 9,5°. Fügt man zu seiner gekühlten ätherischen Lösung die äquivalente Menge Cyansilber in kleinen Portionen hinzu, so scheidet sich nach beendigter Reaction das *Dipropionylcyanid* $(C_3H_5OCN)_2$ in langen, bei 59° schmelzenden Prismen aus. Es ist sehr leicht löslich in fast allen neutralen Lösungsmitteln, wenig löslich in Wasser. Die Bestimmung der Dampfdichte ergab Werthe (5,43 bis 5,8), welche zeigen, dafs der Körper die oben angegebene Zusammensetzung hat. Bemerkenswerth ist, dafs man bei Anwendung des *Propionylchlorids* (3) das *Propionylcyanid* $C_3H_5OCN$ erhält. Ferner wurde bei der Bestimmung der Dampfdichte der Propionsäure gefunden, dafs selbst bei Temperaturen von 100° über ihrem Siedepunkt der theoretische Werth (2,56) nicht erreicht wird.

E. Duvillier (4) stellt *α-Aethylamidopropionsäure*, $CH_3-CH(NHC_2H_5)-COOH$, durch Kochen von α-Brompropionsäure (1 Mol.) mit concentrirter Aethylaminlösung (3 Mol.) während 8 bis 10 Stunden am Rückflufskühler dar. Die Lösung wird dann mit Barythydratlösung versetzt, das Aethylamin durch Kochen verjagt, der Baryt mit Schwefelsäure ausgefällt, die Amidosäure durch Silberoxyd in Freiheit gesetzt, überschüssiges Silber durch Schwefelwasserstoff entfernt und hierauf zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mehrere Male mit kochendem Alkohol ausgezogen und die nach dem Erkalten hinterbleibende

(1) Vgl. die Berichtigung, Ber. 1884, 1033. — (2) Rec. trav. chim. Pays-Bas 3, 387. — (3) JB. f. 1880, 792. — (4) Compt. rend. 99, 1120.

Säure umkrystallisirt. Aus Wasser schiefst sie in klinorhombischen, rhomboëderähnlichen Krystallen mit $^1/_2$ Mol. Wasser an, welche dasselbe über Schwefelsäure verlieren, aus siedendem Alkohol in perlmutterglänzenden Schuppen. Bei 25° löst sie sich in weniger als 2 Thln. Wasser und in etwa 50 Thln. Alkohol. Bei vorsichtigem Erhitzen verflüchtigt sie sich ohne Schmelzung und Schwärzung. Das *Chlorhydrat* und *Chlorplatinat* bilden feine, äufserst leicht in Wasser und Alkohol lösliche Nadeln. Das *Chloraurat* krystallisirt in goldgelben wasserfreien Prismen, das *Kupfersalz* in kleinen blauen, wasserfreien Prismen, die mit Wasser und Alkohol tiefblaue Lösungen geben.

Nach Ch. F. Mabery und H. H. Nicholson (1) kann durch Einwirkung von Chlor auf *β-Dibromacrylsäure* bei 100° während 8 Stunden die gröfste Menge *Dichlor-β-dibrompropionsäure* $CBr_2Cl-CHCl-COOH$ (96 Proc. der Theorie) gewonnen werden. Die Säure, aus heifsem Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, bildet schiefe Prismen, welche bei 100° schmelzen und bei höherer Temperatur sublimiren. Sie ist spärlich löslich in Wasser, mehr in heifsem Chloroform und sehr leicht in Alkohol oder Aether. Die Salze sind unbeständig. Das *Calciumsalz* $(C_3HCl_2Br_2O_2)_2Ca \cdot 1^1/_2 H_2O$, ein Haufwerk von Nadeln, und das *Kaliumsalz* $C_3HCl_2Br_2O_2K \cdot 2 H_2O$ werden durch Neutralisation der Säure mit den entsprechenden Carbonaten erhalten. Die Säure wird leicht zersetzt durch Alkalihydrat und liefert während 24 Stunden mit einem geringen Ueberschusse der berechneten Menge Barythydratlösung behandelt, *Dichlor-β-bromacrylsäure* $CBrCl=CCl-COOH$. Durch Ansäuern mit Salzsäure wird diese als ein bei 0° festwerdendes Oel abgeschieden; die saure Lösung wird noch mit Aether extrahirt und die vereinigten Producte aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Die Säure krystallisirt in perlmutterglänzenden Schuppen, welche bei 75 bis 78° schmelzen und in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aether und Alkohol leicht löslich, weniger löslich in kaltem Wasser

(1) Am. Chem. J. 6, 165.

sind. Die Löslichkeit in Wasser von 20° beträgt 4,74 bis 4,79 Proc. Die Säure ist charakterisirt durch eine Reihe wohl definirter Salze. Das *Baryumsalz* $(C_3Cl_4BrO_2)_2Ba . 3 H_2O$ bildet prismatische, das *Calciumsalz* $(C_3Cl_4BrO_2)_2Ca . 3 H_2O$ rhombische Krystalle, welche in kaltem Wasser weniger löslich sind und bei 80° ihr Wasser verlieren. Das *Kaliumsalz* $C_3Cl_4BrO_2K$ stellt kleine primatische Krystalle, das *Silbersalz* $C_3Cl_4BrO_2Ag$ einen flockigen, lichtbeständigen Niederschlag dar, der aus heifsem Wasser umkrystallisirt rhombische, leicht lösliche Tafeln liefert.

Ch. F. Mabery (1) konnte durch Einleiten von Chlor in eine Lösung der *Brompropiolsäure* nicht wie früher angegeben (2) Bromdichloracrylsäure erhalten, wohl aber, wenn die Einwirkung mehrere Stunden dauerte, *Tetrachlor-β-brompropionsäure* $CBrCl_2-CCl_2-COOH$ als krystallinisches Product ausgeschieden finden. Die Einwirkung des Chlors auf die geschmolzene Säure ist äufserst heftig und selbst bei gewöhnlicher Temperatur entwickelt sich ein gasförmiges, nach Phosgen riechendes Product. Die Säure schmilzt bei 225° unter Zersetzung und ist spärlich löslich in kaltem Schwefelkohlenstoff und Chloroform, leichter in heifsem. Ihre Salze sind unbeständig. Sie löst sich leicht in kohlensaurem Kali oder Natron und wird durch Salzsäure wieder ausgefällt. In Barytwasser löst sie sich zu einer klaren Flüssigkeit, aus welcher sich bald ein Oel, wahrscheinlich Tetrachloräthylen ausscheidet.

Ch. F. Mabery und R. Lloyd (3) erhielten *α-Chlordibromacrylsäure* $CBr_2=CCl-COOH$ durch Eintragen von *Brompropiolsäure* in kleinen Antheilen in überschüssiges, gekühltes Monochlorbrom. Das zur Reaction gebrauchte, kein freies Halogen enthaltende *Monochlorbrom* wurde durch Sättigen von Brom mit Chlor bei 0°, Auflösen des Productes in Chloroform und nochmaliges Einleiten von Chlor bei 0° bis zur Sättigung dargestellt. Der nach dem Abdunsten des Chloroforms hinter-

(1) Am. Chem. J. 6, 156. — (2) Mabery u. Robinson, JB. f. 1883, 1047 f. — (3) Am. Chem. J. 6, 157.

bliebene Rückstand wurde aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Die Säure ist spärlich löslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in heifsem Wasser und Chloroform. Die Löslichkeit in Wasser beträgt 5,18 bis 5,6 Proc. bei 20°. Sie schmilzt bei 104°. Die krystallographische Untersuchung, von W. Huntington ausgeführt, ergab : System triklinisch. a : b : c = 0,7981 : 1 : 0,7207. Formen ($\bar{1}$00) (0$\bar{1}$0) (001) (101) (1$\bar{1}$0); Winkel : XY = 104°43′, YZ = 71°6′, XZ = 71°10′. Das *Baryumsalz* $(C_3ClBr_2O_2)_2Ba$ . 3 $H_2O$ krystallisirt in langen flachen Prismen, welche in kaltem Wasser viel weniger löslich sind, als in heifsem. Die Löslichkeit beträgt 20,7 Proc. bei 20°. Das *Calciumsalz* $(C_3ClBr_2O_2)_2Ca$ . 2$^1/_2$ $H_2O$ bildet verzweigte Nadeln, welche bei 80° ihr Wasser verlieren, das *Kaliumsalz* $C_3ClBr_2O_2K$ zerfliefsliche, amorphe Krusten. Das *Silbersalz* $C_3ClBr_2O_2Ag$ ist ein käsiger Niederschlag, der aus heifsem Wasser in rhombischen Platten anschiefst. *β-Chlordibromacrylsäure* CBrCl=CBr–COOH wird erhalten, wenn man zu einer kalt gehaltenen Lösung von Chlortribrompropionsäure die berechnete Menge Alkali-, am besten Barythydratlösung langsam hinzufügt : 2 $C_3H_2ClBr_3O_2$ + 2 $Ba(OH)_2$ = $(C_3ClBr_2O_2)_2Ba$ + $BaBr_2$ + 4 $H_2O$. Die Lösung wird sodann schwach alkalisch gemacht, 24 Stunden stehen gelassen und durch Salzsäure das gebildete Salz zerlegt. Bei langsamer Verdunstung aus Schwefelkohlenstoff erscheint sie in bei 99° schmelzenden schiefen Prismen, welche in Aether und Alkohol sehr leicht, in Chloroform und Schwefelkohlenstoff weniger löslich sind. Die Krystalle sind nach den wenigen Messungen, die ausgeführt werden konnten, denen der α-Säure sehr ähnlich. Die Löslichkeit in Wasser von 20° beträgt 2,5 bis 2,69 Proc. Die folgenden Salze wurden mit Hülfe der Carbonate bereitet : Das *Baryumsalz* $(C_3ClBr_2O_2)_2Ba$ . 3 $H_2O$ krystallisirt in schiefen dünnen Prismen, deren Löslichkeit in Wasser bei 20° 25,9 bis 26,04 Proc. beträgt. Das *Calciumsalz* $(C_3ClBr_2O_2)_2Ca$ . 4 $H_2O$ bildet verzweigte Nadeln, welche in Wasser weniger löslich sind als das α-Calciumsalz, das *Kaliumsalz* $C_3ClBr_2O_2K$ ? eine zerfliefsliche, amorphe Masse. Das Silbersalz konnte nicht dargestellt

werden, indem sogleich Zersetzung und Ausscheidung von Bromsilber eintrat.

F. Beilstein und E. Wiegand (1) berichteten über eine neue Bildungsweise der *Brenztraubensäure* durch Oxydation der *Milchsäure.* Je 20 g krystallisirten milchsauren Kalkes wurden in 1 Liter Wasser gelöst und allmählich mit 200 ccm 4 proc. Kaliumpermanganatlösung versetzt. Die filtrirte Lösung wurde mit Schwefelsäure übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliefs eine syrupförmige Säure, welche destillirt wurde. Der bei 160 bis 170° übergehende Antheil gab die Reaction der Brenztraubensäure. Bei einem anderen Versuche wurde durch Sättigen des Destillates mit Baryumcarbonat das Baryumsalz $Ba(C_3H_3O_3)_2 . 2 H_2O$ dargestellt. Es wird ferner Einiges über das *Verhalten* der Brenztraubensäure mitgetheilt. Dieselbe giebt eine bis jetzt unbekannte, sehr charakteristische Reaction, indem sie ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung reducirt. Wird Brenztraubensäure mit Wasser und überschüssigem Silberoxyd auf dem Wasserbade erwärmt, so scheidet sich Silber unter Spiegelbildung aus, gleichzeitig entwickelt sich Kohlensäure und aus der heifsen, filtrirten Lösung krystallisirt essigsaures Silber. Erhitzt man 1 Theil Brenztraubensäure mit 6 Theilen 10 procentiger Schwefelsäure auf 150°, so zerfällt sie in Kohlensäure und Aldehyd. Die Leichtigkeit, mit welcher die Säure Condensationen eingeht, dürfte sonach auf diese Abspaltung von Aldehyd zurückzuführen sein.

Erhitzt man nach C. Böttinger (2) *Brenztraubensäure* (1 Thl.) und *Anilin* (5 bis 6 Thle.) bis zum Aufhören der Kohlensäure- und sichtbaren Wasserentwickelung und trägt die Flüssigkeit in stark verdünnte Salzsäure ein, so scheidet sich ein gelbweifser Niederschlag ab, welcher mit salzsäurehaltigem, dann reinem Wasser gewaschen und aus Aetheralkohol umkrystallisirt, feine Nadeln bildet. Der Körper schmilzt bei 194 bis 195°, destillirt in kleinen Mengen ohne Zersetzung, löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Kalte concen-

(1) Ber. 1884, 840. — (2) Ber. 1884, 996; vgl. JB. f. 1883, 1052.

trirte Schwefelsäure löst ihn ohne Veränderung; beim Erwärmen dieser Lösung zersetzt er sich, indem neben wenig Anilin Sulfosäuren entstehen. Die salzs. Lösung wird von Quecksilber- und Platinchlorid gefällt. Beim Erhitzen mit Alkohol und concentrirter Salzsäure auf 150° entsteht Anilin und dessen Alkylverbindungen. Schüttelt man den Rohrinhalt mit Aether aus und verdunstet diesen, so gewinnt man einen in Wasser unlöslichen, flüssigen, mit Wasserdämpfen flüchtigen, ätherisch und zugleich stechend riechenden Körper, der von Bichromat und Schwefelsäure zunächst zu Aldehyd, dann zu Essigsäure oxydirt wird. Die Analyse des krystallisirten Körpers ergab die Formel $C_{14}H_{16}N_2O$ und erscheint derselbe als das *Oxyderivat* des *Aethylidendiphenamins*. Das Hauptproduct der Reaction bleibt in der verdünnten Salzsäure gelöst und giebt nach dem Verdampfen des Lösungsmittels eine zähe, bräunliche Masse, in welcher noch Krystallnadeln der oben erwähnten Verbindung eingebettet sind. Diese Substanz, deren Analyse 71,34 Proc. Kohlenstoff und 6,98 Proc. Wasserstoff ergab, löst sich in concentrirter Salzsäure und die Lösung giebt mit Quecksilberchlorid einen gelblichweifsen, in Alkohol löslichen Niederschlag. Wird der Körper mit concentrirter Salzsäure auf 160° erhitzt, so zersetzt er sich unter Bildung von Kohlensäure und salzs. Anilin. Er löst sich nicht in Barytwasser und Natronlauge; beim Kochen mit letzterer spaltet er jedoch Anilin ab. — M. J. Lazarus, welcher bei der obigen Einwirkung von Anilin auf Brenztraubensäure den krystallisirten Körper gefunden hatte, gewann auch aus Brenztraubensäure und *p-Toluidin* eine bei 238° schmelzende, in Nadeln krystallisirende Verbindung, für welche die Formel $C_{16}H_{20}N_2O$ aufgestellt wurde.

M. Freund (1) stellte eine Reihe von Derivaten der *Malonsäure* dar, welche sich durch Ersatz der Hydroxylgruppen bilden. Zur Darstellung des *Malonamids* empfiehlt Er, auf 150 ccm Ammoniakflüssigkeit vom spec. Gewicht = 0,925 50 g Malonsäureäther anzuwenden und unter öfterem Umschütteln 1 bis 2

(1) Ber. 1884, 133.

Tage im verkorkten Kolben stehen zu lassen. Die Ausbeute beträgt 70 bis 80 Proc. der theoretischen. Aus dem Amid wurde zunächst die *Quecksilberverbindung* $CH_2=(-CONH-)_2=Hg$ durch Erhitzen einer concentrirten wässerigen Lösung desselben mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd erhalten. Dieselbe ist ein amorphes weißes Pulver, welches in Alkohol, Aether unlöslich, in heißem Wasser schwer löslich, dagegen in Salzsäure leicht löslich ist. Löst man 1 Mol. Malonsäureäther in 2 Mol. wässerigem Methylamin ($33^1/_3$ Proc.), verdampft die Lösung zur Trockne und kocht sodann mit Benzol aus, so scheiden sich aus der Benzollösung kleine, an der Luft zerfließliche Nadeln des *Dimethylmalonamids* $CH_2=[CONH(CH_3)]_2$ vom Schmelzpunkt 128° ab. *Malonanilid* $CH_2(CONHC_6H_5)_2$ wird erhalten, indem man Aethylmalonat oder das Amid (1 Mol.) mit Anilin (2 Mol.) mehrere Stunden kocht. Es krystallisirt in schönen weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 223, ist nicht löslich in Wasser und Aether, dagegen leicht in heißem Alkohol und Eisessig. *Monophenylmalonamid* $CH_2=(-CONH_2, -CONHC_6H_5)$ entsteht beim allmählichen Erhitzen von 1 Mol. Malonamid mit 1 Mol. Anilin im Oelbade auf 200 bis 220°. Der Körper schießt aus heißem Wasser oder Alkohol in feinen weißen, verfilzten Nadeln an, welche bei 163° schmelzen. Versuche, durch Abspaltung von 1 Mol. $NH_3$ zum Malonanil $CH_2=(-CO-)_2=NC_6H_5$ zu gelangen, führten zu keinem Resultate, da eine tiefer gehende Zersetzung sich einstellt, bei welcher Malonanilid zurückbleibt, während Malonamid sich zersetzt: $2\,CH_2=(-CONHC_6H_5, -CONH_2) = CH_2(CONHC_6H_5)_2 + CH_2(CONH_2)_2$. *Malonanile. Calcium* $(C_6H_5NHCO-CH_2COO)_2Ca . 4^1/_2H_2O$ wird durch Kochen der vorhergehenden Verbindung mit überschüssiger Kalkmilch gewonnen: $2\,C_9H_{10}N_2O_2 + Ca(OH)_2 = (C_9H_8NO_3)_2Ca + 2\,NH_3$; es stellt zu Rosetten vereinigte Nadeln dar, welche bei 100° ihr Krystallwasser verlieren. Fällt man mit der berechneten Menge Oxalsäure den Kalk aus, so scheiden sich nach dem Einengen des Filtrats große Krystalle der *Malonanilsäure* $C_6H_5NHCO-CH_2-COOH$ ab. Auch aus alkoholischer und ätherischer Lösung schießt die Säure in Krystallen an, welche bei 132° unter

Zersetzung schmelzen. Das *Silbersalz* $C_9H_8NO_3Ag$ bildet kleine weiſse Nadeln, welche sich im Lichte etwas violett färben. *Dimethyldiphenylmalonamid* $CH_2=[CON(CH_3)C_6H_5]_2$ entsteht nur bei der Einwirkung von Methylanilin auf Malonamid und bildet tafelartige rhombische Krystalle, aus ätherischer Lösung rhombische Prismen, die bei 109° schmelzen. Aethylendiamin mit Malonamid auf 170 bis 180° erhitzt oder mit der berechneten Menge Aethylmalonat einige Zeit gekocht, giebt *Aethylenmalonamid* $CH_2=(-CONH-)_2=C_2H_4$, welches in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich ist. Phenylendiamin wirkt in ähnlicher Weise und liefert einen amorphen grauen, in Wasser, Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol unlöslichen Körper.

In einer weiteren Mittheilung (1) wird eine verbesserte Darstellung des *äthylmalonsauren Kali's* $C_2H_5CO_2-CH_2CO_2K$ angegeben. Eine Lösung von 25 g Aethylmalonat in 100 ccm absolutem Alkohol wird unter beständigem Umschütteln mit 8,7 g Kalihydrat, gelöst in etwa 100 ccm absolutem Alkohol, tropfenweise versetzt, hierauf die ganze Masse bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction stehen gelassen, der Alkohol zum Sieden erhitzt und filtrirt. Das malonsaure Kali bleibt auf dem Filter, während das Filtrat zu einem Brei von groſsen Nadeln erstarrt. Die Ausbeute beträgt 70 bis 80 Proc. des angewandten Aethers. Das *Calciumsalz* krystallisirt in leicht löslichen Nadeln, das *Silbersalz* fällt als käsiger Niederschlag oder in weiſsen, verfilzten Nadeln, welche sich schon in kaltem, sofort in heiſsem Wasser schwärzen, aus. Bei der Einwirkung von Brom auf äthylmalonsaures Kali, welches in wenig Wasser gelöst und auf 70 bis 80° erwärmt wurde, scheidet sich unter Kohlensäureentwickelung ein schweres Oel, ein Gemenge von *Mono-, Di-* und *Tribromessigsäure-Aethyläther* aus : $C_2H_5CO_2-CH_2-CO_2K + 2\,Br = KBr + CO_2 + CH_2Br-CO_2(C_2H_5)$. Das überschüssige Brom wirkt weiter substituirend ein (2). Symmetrisches *Malontribromanilid* $CH_2=(CONHC_6H_2Br_3)_2$ entsteht bei Behandlung der Lösung des Malonanilids in Eisessig

(1) Ber. 1884, 780. — (2) Vgl. Petrieff, JB. f. 1874, 579.

mit Brom. Die Verbindung schiefst aus Eisessig in seideglänzenden, weifsen Nadeln vom Schmelzpunkt 145 bis 146° an, ist in Alkohol schwer, in Wasser nicht löslich. Wird sie mit Salzsäure auf 200° erhitzt, so erhält man als Spaltungsproduct symmetrisches Tribromanilin. *Dibrommalonamid* $CBr_2{=}(CONH_2)_2$ wird durch tropfenweisen Zusatz der berechneten Menge Brom zur auf 70 bis 80° erwärmten Lösung des Malonamids als schweres weifses Krystallpulver erhalten, welches aus alkoholischer Lösung in langen breiten Nadeln oder derben Säulen, aus heifser wässeriger Lösung bisweilen in grofsen treppenförmigen Oktaëdern sich abscheidet. Der Körper schmilzt bei 206° unter Zersetzung, ist nicht löslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heifsem Wasser, Alkohol und Eisessig. Durch Kochen mit Kalkmilch erhält man aufser Bromcalcium und Ammoniak noch kohlensauren Kalk und Bromoform. Mit Kalilauge verläuft der Procefs ähnlich und es bilden sich geringe Mengen von *Mesoxalsäure*. Viel glatter geht die Reaction mit frisch gefälltem Silberoxyd vor sich. Trägt man dasselbe portionsweise in eine wässerige Lösung der Bromverbindung ein, kocht 1 bis 2 Stunden, filtrirt und fällt das eingeengte Filtrat mit absolutem Alkohol, so erhält man kleine, in Wasser leicht lösliche, in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin unlösliche Nadeln, welche sich als das *Ammoniumsalz der Mesoxalsäure* $C_3H_{10}N_2O_6$ erwiesen. Bringt man heifse Lösungen dieses Salzes und von Chlorcalcium zusammen, so fällt sofort *Calciummesoxalat* $C(OH)_2{=}(COO)_2Ca . 3\,H_2O$ als krystallinisches Pulver, welches in verdünnter Essigsäure unlöslich ist. Wird Dibrommalonamid mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd gekocht, so erhält man ein amorphes, schweres weifses Pulver der *Quecksilberverbindung* $C_3H_2N_2O_2Br_2Hg$, welche unlöslich in Wasser und Alkohol ist. Durch Bromiren des Dimethylmalonamids gelangt man zum *Dibromdimethylmalonamid*, $CBr_2{=}(CONHCH_3)_2$, welches bei langsamem Erkalten bisweilen in rhombischen Krystallen, aus concentrirter wässeriger Lösung in grofsen weifsen Nadeln vom Schmelzpunkte 162° krystallisirt.

L. Rügheimer (1) hat sich ebenfalls mit der Condensation zwischen *Malonsäure* und *Anilin* beschäftigt und ist wie Freund (2) zum *Malondianilid* und zur *Malonanilsäure* gelangt. Er erhitzte gleiche Mol. Anilin und Malonsäureester auf 160 bis 170° und erhielt einen bei 222 bis 223° schmelzenden Körper, welcher mit dem Malonanilid von Freund identisch war. Siedendes Essigsäureanhydrid greift dieses Dianilid an und es entsteht ein aus Ligroin in Nadeln krystallisirender Körper. Läßt man concentrirte Schwefelsäure bei 150° auf das Dianilid einwirken, so bildet sich eine aus Wasser in Tafeln krystallisirende *Säure* $C_{15}H_{12}N_2(SO_3H)_2$. Bei der Einwirkung von gleichen Mol. Malonsäure und Anilin bei 105° erhielt Er eine bei 132° unter Zersetzung schmelzende, in kleinen Säulen krystallisirende Säure, welche in Wasser schwerer löslich ist, als die Malonsäure. Die Säure, von der keine Analyse vorliegt, stimmt in allen Eigenschaften mit der Malonanilsäure überein. Anilin und *Aethylmalonylchlorid* $ClCO-CH_2-COOC_2H_5$ in Benzol gelöst, wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander ein und es fällt neben salzs. Anilin eine aus Alkohol in Nadeln krystallisirende Verbindung aus, welche bei 208 bis 210° schmilzt, dann aber nicht wieder erstarrt, sich in Natronlauge und Ammoniak, schwieriger in kohlensaurem Natron löst.

L. Rügheimer und R. Hoffmann (3) haben gemeinschaftlich die Untersuchung der Einwirkung von Anilin auf Aethylmalonylchlorid fortgesetzt. Da es nicht nöthig ist, das Chlorid rein darzustellen, so wurden 2 Thle. gut getrocknetes äthylmalons. Kali, in wasserfreiem Benzol vertheilt, mit 1 Thl. in Benzol gelöstem Phosphoroxychlorid zur Reaction gebracht und zu dem erkalteten Product bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls mit Benzol verdünntes Anilin zugetropft. Wird die von unverändertem Anilin befreite Benzollösung der Verdunstung überlassen, so hinterbleibt ein Syrup, der strahlig krystallinisch erstarrt. Nach weiterer Reinigung wird so der *Malonanilidsäureäther* $C_6H_5NHCO-CH_2-COOC_2H_5$ vom Schmelzpunkt 38

(1) Ber. 1884, 235. — (2) Dieser JB. S. 1109 f. — (3) Ber. 1884, 739.

bis 39° erhalten. Derselbe ist unlöslich in Ligroin und Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol. Beim Erhitzen wird er zersetzt. Außerdem wird noch ein bei 208 bis 210° schmelzender Körper (1), dessen Zusammensetzung noch nicht festgestellt ist, erhalten. *Malon-p-toluidsäure* $C_7H_7$ $NHCO-CH_2-COOH$ läßt sich nach demselben Verfahren aus p-Toluidin und Malonsäure gewinnen. Sie krystallisirt aus Alkohol oder Wasser in kleinen farblosen Nadeln, welche bei 156° unter Zersetzung schmelzen. Wird die Säure in derselben Weise, wie oben angegeben, mit Phosphoroxychlorid behandelt, so entsteht *Methyltrichlorchinolin* $C_9H_3Cl_3(CH_3)N$. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in langen, bei 134° schmelzenden Nadeln.

M. Freund (2) bereitet den *Tartronsäureäthyläther* $CH(OH)$ $COOC_2H_5)_2$ durch Sättigen einer Lösung des Calciumsalzes der Tartronsäure in absolutem Alkohol mit Salzsäuregas. Der Aether stellt eine wasserhelle, leicht bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit dar, welche bei 218 bis 219° siedet. Löst man den Aether in concentrirtem wässerigem Ammoniak, so scheidet sich bald *Tartronamid* $CH(OH)(CONH_2)_2$ in kleinen Krystallen ab. Aus verdünnter Ammoniakflüssigkeit erhält man zu Gruppen vereinigte, tafelförmige Krystalle, aus heißem wässerigem Alkohol seideglänzende, schwertartige Nadeln vom Schmelzpunkt 198°.

M. Ceresole und G. Koeckert (3) berichten über *α-β-Diisonitrosobuttersäure* $CH_3-C(NOH)-C(NOH)-COOH$. Wird eine wässerige oder alkoholische Lösung von Isonitrosoacetessigäther mit überschüssigem freiem oder salzs. Hydroxylamin kurze Zeit stehen gelassen und sodann mit Aether ausgeschüttelt, so hinterbleibt nach dem Verjagen des Aethers ein Gemisch des *Diisonitrosobuttersäure-Aethyläthers* $C_6H_{10}N_2O_4$ und eines „äußeren Anhydrids" der Säure. Der Aether bildet weiße, radial gruppirte Nadeln, welche bei 140° unter Gasentwickelung schmelzen, löst

(1) Siehe vorhergehenden Artikel. — (2) Ber. 1884, 785. — (3) Ber. 1884, 819.

sich in Alkalien ohne Färbung, leicht in heifsem Wasser, schwer in Soda und nicht in Säuren. Durch Verseifung des Aethers wird die freie *Säure* $C_4H_6N_2O_4$ in weifsen Krystallen, welche sich in Wasser, Alkohol und Aether leicht, in Chloroform und Petroleumäther wenig lösen, erhalten. Das *Baryumsalz* $(C_4H_5N_2O_4)_2Ba . 2^1/_2 H_2O$ ist eine weifse, amorphe Masse. Sie zersetzt sich bei 178° unter Feuererscheinung und löst sich in Wasser farblos auf. Aus dieser Lösung fällt Silbernitrat das *Silbersalz* $C_4H_5N_2O_4Ag$ als weifses amorphes Pulver, das in kaltem Wasser unlöslich ist und sich beim Kochen mit demselben unter Schwärzung zersetzt. Beim Erhitzen verbrennt es unter schwacher Verpuffung. Das *äufsere Anhydrid* $C_8H_{10}N_4O_7$ wird aus dem erwähnten Gemisch durch Verreiben desselben mit Baryumcarbonat und Wasser und Entziehung des beigemengten Aethers durch Schütteln mit Aethyläther als Baryumsalz erhalten. Es krystallisirt in weifsen Blättchen, die bei 132 bis 133° unter Gasentwickelung schmelzen und sich leicht in Wasser und Aether lösen. Es besitzt die Eigenschaften einer zweibasischen Säure. Das *Baryumsalz* $C_8H_8N_4O_7Ba . ^1/_2 H_2O$ ist eine amorphe, ziegelrothe Masse, welche sich in Wasser und Alkohol mit tiefrother Farbe löst. Das Salz verliert bei längerem Aufbewahren seine vollkommene Löslichkeit. Langsam erhitzt, zersetzt es sich bei 80°; beim raschen Erhitzen explodirt es bei 70° unter Feuererscheinung. Das *Silbersalz* $C_8H_8N_4O_7Ag_2$ bildet ein amorphes, rothbraunes Pulver, das beim Erhitzen verpufft und in kaltem Wasser unlöslich ist.

P. Melikoff (1) bringt in einer weiteren Mittheilung die Fortsetzung Seiner (2) Versuche über die *Homologen der Glycidsäure*. Während die Glycidsäure schon an der Luft unter Wasseraufnahme in Glycerinsäure sich umwandelt, verändert sich die *Propylenoxydcarbonsäure (β-Methylglycidsäure)* nicht. Wird letztere jedoch mit Wasser auf 120° erhitzt, so erhält man *Propylenglycolcarbonsäure (β-Methylglycerinsäure)* $CH_3-CH(OH)-CH(OH)-COOH$, welche mit Ammoniak behandelt *Amidooxybutter-*

(1) Bull. soc. chim. **41**, 311 (Corresp.). — (2) JB. f. 1883, 1054.

*säure* liefert. *Methacrylsäure* vereinigt sich mit unterchloriger Säure zu einer bei 106 bis 107° schmelzenden und bei 230 bis 235° unter Zersetzung siedenden *Chloroxyisobuttersäure*, welche durch Behandlung mit alkoholischem Kali in *Methoxyacrylsäure* (*α-Methylglycidsäure*) $C_4H_5O_3 . {}^1/_2 H_2O$, eine dicke Flüssigkeit, übergeht. Das *Kaliumsalz* derselben krystallisirt in flachen Prismen, das *Silbersalz* in Nadeln. Mit Salzsäure vereinigt sich die Säure energisch zu Chloroxyisobuttersäure.

J. N. Collie (1) untersuchte die Einwirkung des Ammoniaks auf *Acetessigäther*. Leitet man ohne zu kühlen trockenes Ammoniak in Acetessigäther, so wird 1 Mol. Ammoniak aufgenommen und die Flüssigkeit theilt sich in zwei Schichten, deren obere aus wässerigem Ammoniak besteht, während die untere ölige Schicht das Hauptproduct darstellt. Durch theilweises Gefrierenlassen des Oeles und Absaugen der Mutterlauge erhält man den *Paramidoacetessigester* $C_6H_{11}NO_2$. Wird dagegen Ammoniak unter Eiskühlung in Acetessigäther geleitet, so erstarrt Alles zu einer festen, bei 26 bis 27° schmelzenden Masse, welche sich jedoch sowohl beim Schmelzen, wie beim Stehen in Kälte in zwei Schichten, eine obere wässerige und ein stark lichtbrennendes Oel, das dasselbe Amid liefert, trennt: $CH_3CO-CH_2COOC_2H_5 + NH_3 = CH_3-C(OH, NH_2)-CH_2COO C_2H_5 = C_6H_{11}NO_2 + H_2O$. Da die erwähnte Reindarstellung mit zu großen Verlusten verbunden ist, so wurde das Oel der Destillation im Vacuum (90 bis 100 mm Druck) unterworfen, wobei die Hauptmenge bei 153 bis 155° überging. Das Amid krystallisirt in farblosen, dicken monoklinen Prismen, schmilzt bei 34° und siedet zwischen 210 und 215°, indem sich der größere Theil zersetzt. Mit Metallsalzen giebt die Verbindung Niederschläge der Oxydhydrate unter Rückbildung von Acetessigäther, mit Kupfersulfat jedoch *Kupferacetessigäther* $(C_6H_9O_3)_2 Cu$. Essigsäure spaltet sie in Ammoniumacetat und Acetessigäther, Natriumamalgam auf ihre alkoholische Lösung einwirkend in Ammoniak und *β-Oxybuttersäure*. Durch Salpetrig-

(1) Ann. Chem. **226**, 294.

säureanhydrid geht der Amidokörper in hochmolekulare stickstoffhaltige Producte über; bringt man ihn jedoch mit 1 Mol. Salpetrigsäure aus Natriumnitrit und Eisessig in Wechselwirkung, so entsteht *Nitrosoacetessigester* $C_6H_9NO_4$, welche Reaction für die Annahme spricht, dafs das Amid ein *β-Amido-α-crotonsäureester* ist : $CH_3-C(NH_2)=CH-COOC_2H_5 + 2HNO_2 = N_2 + 2H_2O + CH_3CO-C(NOH)-COOC_2H_5$. Wird das Amid mit etwas mehr als 1 Mol. Essigsäureanhydrid mehrere Stunden auf 160° erhitzt, so verwandelt es sich in *Acetylparamidoacetessigäther* $CH_3-C(NHC_2H_3O)=CH-COOC_2H_5$, welcher lange weifse Nadeln vom Schmelzpunkt 63° und Siedepunkt 231 bis 232° darstellt. Bei der Reinigung der Amidoverbindung durch Destillation unter gewöhnlichem Druck, hinterbleibt der gröfste Theil in Form einer durchsichtigen, braunen, an der Luft sich grünfärbenden Schmiere, aus deren alkoholischer Lösung nach Zusatz von Aether kleine, farblose, bei 160° schmelzende Nadeln der *Verbindung* $C_{10}H_{13}NO_3$ ausfallen. In Wasser und Aether ist sie unlöslich. Beim Kochen mit Kalilauge tritt Alkohol auf und nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung fällt eine bei 246 bis 247° schmelzende einbasische *Säure* $C_8H_9NO_3 . H_2O$ aus. Dieselbe bildet ein aus kleinen Nadeln bestehendes Pulver, welches sich in Barytwasser und Alkalien leicht löst. Das *Baryumsalz* $(C_8H_8NO_3)_2Ba$ ist eine sehr leicht lösliche, undeutlich krystallinische Masse, das *Silbersalz* $C_8H_8NO_3Ag$ ein weifses, amorphes Pulver, das sich am Licht und in der Wärme schnell zersetzt. Das *Kupfersalz* $(C_8H_8NO_3)_2Cu$ scheidet sich in hellblauen, mikroskopischen Nadeln ab. Erhitzt man die Säure, wahrscheinlich eine *Hydroxyllutidinmonocarbonsäure* (1), mit Natronkalk, so erhält man ein pyridinartig riechendes, basisches Oel. Mit Paraldehyd condensirt sich der Paramidoester nach Zusatz einer geringen Menge Schwefelsäure, welche man vorher mit Aether verdünnt hat, unter starker Wärmeentwicklung. Das Reactionsproduct aus siedendem Alkohol umkrystallisirt liefert den *Dihydrocollidindicarbonsäure-Aethyläther* $C_{14}H_{21}NO_4$, farblose Ta-

(1) Vgl. Hantzsch, JB. f. 1882, 491.

feln von blauer Fluorescenz, welche bei 128° schmelzen: $2 C_8H_{11}NO_3 + C_2H_4O = NH_3 + H_2O + C_{14}H_{21}NO_4$. Oxydirt man den Aether durch Salpetrigsäuregas, so wird er in *Collidindicarbonsäure-Diäthyläther* $C_{14}H_{19}NO_4$, ein zwischen 307 und 310° siedendes Oel übergeführt. Bei der Einwirkung von Jodäthyl auf den Amidokörper tritt Ammoniak, Aethylacetessigäther und ein um 290° siedendes pyridinartig riechendes Oel auf. Wird Brom in Schwefelkohlenstoff gelöst zu einer Schwefelkohlenstofflösung des Acetylparamidoacetessigäthers — beide Lösungen wurden auf — 18° abgekühlt — gegeben, so bildet sich die leicht zersetzliche *Bromverbindung* $C_8H_{13}Br_2NO_3$, welche bei 138 bis 140° schmilzt. — Acetessigsäureamyläther wird durch Ammoniak in *Paramidoacetessigsäure-Amyläther* $C_9H_{17}NO_2$ verwandelt, welcher im Vacuum bei 190 bis 195° siedet.

F. Canzoneri und G. Spica (1) vollführten die Condensation des *Acetessigäthers* mit den *Amiden* der Fettreihe (speciell mit Form- und Acetamid) bei Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels (Zinkchlorid). Die Vereinigung mit Acetamid gelang noch nicht, wohl aber mit *Formamid*. Wird Acetessigäther (30 g), Formamid (5 g) und Zinkchlorid (30 g) während 12 Stunden auf 100° erhitzt, so erhält man als Reactionsproduct neben Kohlensäure ein Oel. Dasselbe wurde in Salzsäure gelöst, durch Kali wieder in Freiheit gesetzt, sodann der fractionirten Destillation unterworfen; die gröfste Menge ging zwischen 260 und 265° als ein dickliches, angenehm riechendes, in Wasser und Alkohol sehr lösliches Oel über, während die bei 300° übergehenden letzten Antheile sogleich erstarrten. Der gröfste Theil des Reactionsproductes besteht aus *Lutidinmonocarbonsäureäther* $C_{10}H_{13}NO_2$, nicht, wie nach der Gleichung: $2 C_6H_{10}O_3 + CHONH_2 - 3 H_2O = C_{13}H_{17}NO_4$ zu erwarten war, aus dem Lutidindicarbonsäureäther. Ersterer entsteht offenbar durch die Einwirkung des bei der Reaction gebildeten Wassers unter Abspaltung von Kohlensäure und Alkohol. Der Aether siedet bei 260°; durch Verseifung desselben mit alkoholischem Kali und Zer-

(1) Gazz. chim. ital. 14, 448.

setzung des Kaliumsalzes mit Salzsäure wird das *Chlorhydrat* $C_5H_2(CH_3)_2NCOOH . HCl . H_2O$ in durchsichtigen Rhomboëdern, welche gegen 220° unter Zersetzung schmelzen und sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol sind, erhalten. Ueber Schwefelsäure verlieren sie ihr Krystallwasser vollständig. Um die freie *Säure* zu gewinnen, wurde eine Lösung des Chlorhydrats mit Silberoxyd gekocht, dann mit Schwefelwasserstoff zersetzt und so eine kleine Menge der Säure in sehr leicht löslichen, seideglänzenden Nadeln erhalten. Das *Chlorplatinat* $[C_5H_2(CH_3)_2NCOOH . HCl]_2PtCl_4$ krystallisirt in harten, lebhaft rothen Krystallen, welche sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser sind und beim Erhitzen ohne zu schmelzen sich zersetzen. Das andere Product der Reaction, welches bei 300° überdestillirt, wurde aus Aether-Alkohol umkrystallisirt und stellt dann feine, bei 78 bis 80° schmelzende, seideglänzende Nadeln dar, von bitterem Geschmack, wenig löslich in Wasser, reichlich in Alkohol und Aether. Nach ihrer Zusammensetzung $C_{12}H_{15}NO_2$ kann man sie als ein Condensationsproduct von 2 Mol. *Acetessigäther* mit 1 Mol. Ammoniak betrachten: $2 C_6H_{10}O_3 + NH_3 - 4H_2O = C_{12}H_{15}NO_2$. Das *Chlorhydrat* derVerbindung bildet schöne, leicht lösliche Krystalle, das *Chlorplatinat* orangerothe, in Alkohol und Wasser leicht lösliche Krystalle, welche bei 195 bis 196° schmelzen.

Dieselben (1) konnten durch Erhitzen von 1 Mol. *Acetamid* mit 2 Mol. *Acetessigäther* in Gegenwart von Aluminiumchlorid (nicht über $^1/_2$ g) am Rückflußkühler während 4 Stunden bei einem Drucke von 40 mm Quecksilber die Condensation bewirken. Bei der Destillation des Reactionsproductes ging bei 225° eine wasserhelle Flüssigkeit über, welche beim Stehen krystallinisch erstarrte. Aus wässerigem Alkohol umkrystallisirt stellt der neue Körper, der *Acetyl-β-imidobuttersäureäther* $C_8H_{13}NO_3$, lange harte Nadeln vom Schmelzpunkt 64 bis 65° dar, welche in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, in kaltem Wasser unlöslich sind, in kochendem Wasser sich lösen. Die

(1) Gazz. chim. ital. 14, 491.

Vereinigung findet nach der Gleichung statt $CH_3CO-CH_2-COOC_2H_5 + NH_2CO-CH_3 = CH_3-C{=}(=N-COCH_3)-CH_2COO C_2H_5 + H_2O$. Die Constitution der erhaltenen Verbindung wird noch bestätigt dadurch, daſs sie beim Erhitzen mit concentrirten Säuren oder starken Basen sich spaltet in Essigsäure und $\beta$-Imidobuttersäureäther.

J. W. James (1) stellte sich die Aufgabe, die Einwirkung des Natriums auf die *Alkylacetessigäther* zu erforschen. Läſst man auf *Natriumäthylacetessigäther*, durch Auflösen der berechneten Menge Natrium in reinem *Aethylacetessigäther* (Siedepunkt 192 bis 194°), welcher mit dem 3 bis 4fachen Vol. Benzol oder Aether verdünnt wurde, bereitet, verdünnte Essigsäure einwirken, so erhält man wieder Aethylacetessigäther. Hierauf wurde eine Reihe von gemischten disubstituirten Alkylacetessigäthern dargestellt, um die Thatsache festzustellen, ob man zu identischen oder nur metameren gemischten Dialkylacetessigäthern gelangt, wenn man die Reihenfolge der eintretenden Substituenten ändert. *Allylmethylacetessigäther* $C_{10}H_{16}O_3$, aus *Allylacetessigäther* (Siedepunkt 198 bis 205°), Natriumäthylat und Jodmethyl bereitet, siedet bei 209 bis 211° und denselben Siedepunkt zeigt auch der *Methylallylacetessigäther* $C_{10}H_{16}O_3$. Ebenso zeigen *Methyläthylacetessigäther* und *Aethylmethylacetessigäther* denselben Siedepunkt 195 bis 196°, ohne daſs es gelang ihre Identität sicher festzustellen. *Acetylacetessigäther* $C_8H_{12}O_4$ wird erhalten, wenn man in reinem, mit einem gleichen Vol. Aether verdünnten Acetessigäther (65 g) soviel als möglich Natrium (9 g) auflöst und dann die berechnete Menge Acetylchlorid (30 g), welche mit der zweifachen Menge Aether vermischt wurde, in kleinen Portionen zutropfen läſst. Der Aether bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit mit dem spec. Gewicht 1,064 bei 15° und siedet bei 200 bis 205°. Er riecht angenehm, an Essigäther erinnernd, giebt mit Eisenchlorid eine himbeerrothe Färbung und verhält sich wie eine ziemlich starke Säure. (Unterschied von Acetessigäther.) Beim Schütteln des Aethers mit einer neutralen Lösung

(1) Ann. Chem. **226**, 202.

von Kupferacetat entsteht das krystallinische, himmelblaue *Kupfersalz* $(C_8H_{11}O_4)_2Cu . 2 H_2O$. Ueber Schwefelsäure verliert es sein Wasser, wobei es smalteblau wird; es schmilzt bei 148° zu einer grünen Flüssigkeit, welche bei 128° wieder erstarrt. Wasserfrei löst es sich in Alkohol und Aether und krystallisirt in langen tiefblauen Nadeln. Das hellgrüne *Nickelsalz* $(C_8H_{11}O_4)_2Ni . 2 H_2O$ bildet sich auf dieselbe Weise. Kobaltsulfatlösung giebt einen rosenrothen Niederschlag. Durch Wasser wird der Aether bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt in Essigsäure und *Acetessigäther*, durch Natriumäthylat in *Essigäther* und *Natriumacetessigäther*, $C_8H_{12}O_4 + C_2H_5ONa = C_6H_9NaO_3 + C_2H_3O_2 . C_2H_5$. *Acetylmethylacetessigäther* $C_9H_{14}O_4$ wird erhalten, wenn man 15 g Methylacetessigäther (Siedepunkt 182 bis 183°) mit der zweifachen Menge Aether verdünnt, hierauf 2 g Natrium einträgt und die berechnete Mengen, mit zwei Vol. Aether verdünnten Acetylchlorids unter Abkühlung zufliefsen läfst. Der Aether ist eine farblose, angenehm riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche unter Zersetzung bei 190 bis 192° siedet, mit Eisenchlorid eine himbeerrothe Färbung giebt und sich mit Alkohol, Aether und Benzol in jedem Verhältnifs mischt. *Benzoylacetessigäther* ist gleichfalls eine ziemlich starke Säure, welche im Stande ist Essigsäure aus ihren Salzen auszutreiben. Schüttelt man den Aether mit einer concentrirten Lösung von Kupferacetat, so erhält man ein schmutzigblaues krystallinisches Kupfersalz $(C_{13}H_{13}O_4)_2Cu . 2 H_2O$. Dieser *Kupferbenzoylacetessigäther* besitzt im wasserhaltigen Zustande eine hellblaue Farbe, schmilzt unter Zersetzung bei 180 bis 190° und löst sich in Benzol, Aether und Alkohol.

A. Held (1) stellte von den höheren Homologen der Acetylcyanessigsäure den *Methyl-* und *Aethylacetylcyanessigsäure-Aethyläther* dar. Die Bildung durch Einwirkung der Alkoholjodüre auf Natriumacetylcyanessigsäureäther gelang nicht, wohl aber erfolgte sie bei derjenigen von Chlorcyan auf *Natriumäthylacetessigäther* : $CH_3–CO–CNa=(C_2H_5, COOC_2H_5) + CNCl = NaCl +$

(1) Compt. rend. **98**, 522; Bull. soc. chim. [2] **41**, 330.

$CH_3CO-C(C_2H_5, CN, COOC_2H_5)$. Man erhält so eine gelbe, undurchsichtige Masse, welche auf Wasserzusatz sich in zwei Schichten theilt, von denen die obere der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen wurde. Der *Aethylacetylcyanessigsäureäther* $C_9H_{13}NO_3$ bildet eine farblose Flüssigkeit von angenehm ätherischem Geruche, mit dem spec. Gewicht 0,976 bei 20° und dem Siedepunkte 105 bis 110° (bei 15 bis 20 mm Druck). Er ist in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether löslich, aber unlöslich in Wasser und Alkalien. Beim Kochen mit Alkalien zerfällt er nach der Gleichung : $CH_3CO-C(C_2H_5, CN, COOC_2H_5) + 4KOH + H_2O = K_2CO_3 + NH_3 + C_2H_6O + CH_3-COOK + CH_2(C_2H_5)-COOK$. Die Essig- und Buttersäure wurden durch fractionirte Destillation getrennt und von letzterer das Silbersalz analysirt. — Der *Methylacetylcyanessigsäureäther* $C_8H_{11}NO_3$ ist eine farblose Flüssigkeit von ätherischem Geruche, besitzt die Dichte 0,996 bei 20° und den Siedepunkt 90 bis 95° (bei 15 bis 20 mm). Durch Kali erleidet er eine ähnliche Zersetzung, jedoch tritt hier Propionsäure auf.

H. Elion (1) bereitet wasserfreien *Aethylnatriumacetessigäther*, $C_8H_{13}NaO_3$, indem Er durch wiederholtes Schmelzen sorgfältig getrocknetes, pulverisirtes Natriumhydroxyd (150 g) in trocknen Aether schüttet und dann unter Eiskühlung und Umschütteln 35 g stark mit trockenem Aether verdünnten Aethylacetessigäther in kleinen Mengen hinzufügt. Die ganze Menge des angewandten Aethers soll etwa 1 Liter betragen. Man erhält so die ätherische Lösung des Natriumderivates, welche durch Decantiren von dem abgesetzten Natriumhydroxyd getrennt wird. Die Lösung mufs vor Feuchtigkeit geschützt werden, indem sonst ein weifser Niederschlag, die Verbindung des Aethers mit 1 Mol. Wasser, sich abscheidet. Es gelingt nicht, die wasserfreie Verbindung in krystallinischem Zustande, sondern nach dem Verdampfen des Aethers nur in Gestalt eines amorphen, in Aether leicht löslichen Körpers zu erhalten. Das *Hydrat* $C_8H_{13}NaO_3 . H_2O$ des Aethylnatriumacetessigäthers wird erhalten,

(1) Rec. trav. chim. Pays-Bas **3**, 231 ; vgl. JB. f. 1883, 1080 und James, diesen JB. S. 1120.

wenn man 1 Mol. Wasser zur ätherischen Lösung der Natriumverbindung hinzufügt. Dasselbe bildet einen weißen, voluminösen, nach dem Trocknen krystallinisch erscheinenden Niederschlag, welcher in Aether und Benzol unlöslich, in Wasser und Alkohol löslich ist, bei längerem Aufbewahren sich vollkommen zersetzt und durch Zusatz von Aether und wasserfreiem Natriumhydroxyd wieder in die wasserfreie Verbindung verwandelt wird. Der wasserfreie *Natriumacetessigäther* $C_6H_9NaO_3$, in derselben Weise erhalten, gleicht der Aethylverbindung und ist löslich in Aether. Wasser erzeugt in einer solchen Lösung einen Niederschlag des *Hydrates* $C_6H_9NaO_3 . H_2O$. Dasselbe läfst sich gleichfalls durch Zusatz von Aether und Natriumhydroxyd in die wasserfreie Verbindung zurückführen.

Derselbe (1) benutzt die Eigenschaft des *Acetessigäthers*, sich mit *Natriumdisulfit* zu vereinigen, welche Eigenschaft den Diacetyl-, Aethylacetyl- und Aethyldiacetylessigsäureäthern mangelt, zur Reinigung dieser Verbindungen. Versetzt man Acetessigäther mit einer concentrirten Lösung von Natriumdisulfit, so bildet er unter Wärmeentwicklung eine farblose, krystallinische Verbindung; schüttelt man dann mit Aether aus, so gehen die Verbindungen, welche sich nicht mit dem Sulfit vereinigen, in denselben über, während der Acetessigäther in der wässerigen Lösung bleibt und erst nach Zusatz von Kaliumcarbonat in die ätherische Flüssigkeit übergeht. Der so gereinigte Acetessigäther wurde unter vermindertem Druck destillirt und zeigt dann bei 15° ein spec. Gewicht 1,030. Seine wässerige Lösung ist neutral und giebt mit Eisenchlorid eine rothviolette Färbung. Der auf gewöhnliche Weise bereitete und durch fractionirte Destillation gereinigte Acetessigäther enthält noch 4 Proc. Verunreinigungen. Aus solchem Aether konnte auf die angegebene Weise ein mit Sulfit sich nicht verbindender *Körper* $C_7H_{12}O_3$ isolirt werden, der bei 4 mm Druck bei 108 bis 110°, bei gewöhnlichem Druck zwischen 178 bis 190° übergeht und ein spec. Gewicht 0,996 bis 0,998 bei 15° zeigt. Mit Eisenchlorid

(1) Rec. trav. chim. Pays-Bas 3, 245; vgl. JB. f. 1883, 1080.

giebt er eine violettrothe, von der des Acetessigäthers verschiedene Färbung. Seine Eigenschaften erinnern an den Aethylacetessigsäuremethyläther.

Nach H. Elion's (1) ausführlicher Mittheilung über *Diacetyl-* und *Aethyldiacetylessigäther* (2) erhält man durch Mischen einer gekühlten alkoholischen Lösung von Natriumäthylat mit Diacetylessigäther und Fällen mit Aether den *Natriumdiacetylessigäther* $C_8H_{11}NaO_4$. Derselbe bildet ein in Aether, Benzol und Ligroin unlösliches, in Wasser und Alkohol lösliches weifses Pulver. Seine alkoholische Lösung reducirt eine alkoholische Silberlösung; seine wässerige Lösung giebt mit wenig Eisenchlorid einen rothgelben Niederschlag, mit einer gröfseren Menge eine dunkelrothe Lösung. Frisch bereitet hat er eine alkalische Reaction, welche nach einiger Zeit verschwindet, indem er sich unter Wasseraufnahme zersetzt : $(CH_3CO)_2{=}CNa{-}COOC_2H_5 + H_2O = (CH_3CO){-}CH_2{-}COOC_2H_5 + CH_3COONa$. Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf das Natriumderivat oder auch durch Digestion des Acetylchlorids mit dem Diacetylessigäther konnte nicht Triacetylessigäther erhalten werden. Jodäthyl und Natriumdiacetylessigäther geben nicht die Aethylverbindung, wohl aber entsteht *Aethyldiacetylessigäther* $C_{10}H_{16}O_4$ durch Wechselwirkung einer ätherischen Lösung von Natriumäthylacetylessigäther mit Acetylchlorid. Er bildet eine ungefärbte, in Wasser und schwach alkalischen Lösungen beinahe unlösliche Flüssigkeit vom spec. Gewichte 1,031 bis 1,037 bei 15° (3). Der Siedepunkt des Aethers, zwischen 200 und 240° liegend, konnte wegen theilweiser Zersetzung nicht bestimmt werden. Durch alkoholisches Ammoniak zerfällt er in Acetamid und Aethylacetessigäther, dagegen durch wässeriges Ammoniak in eine bei 58,5 bis 59,5° schmelzende, in Wasser unlösliche, in Aether lösliche Substanz, welche in ihren Eigenschaften mit dem von Geuther aus Ammoniak und Aethylacetylessigäther erhaltenen Producte übereinstimmt.

(1) Rec. trav. chim. Pays-Bas **3**, 248. — (2) JB. f. 1883, 1080. — (3) Siehe dagegen (2).

*Bernsteins. Baryum* krystallisirt nach K. Haushofer (1) tetragonal. a : c = 1 : 0,6813. Beobachtete Formen : c = 0P (001), p = ∞P∞ (100), o = P (111); Winkel o : o = 92°31′.

G. L. Ciamician und P. Silber (2) haben einige Derivate des *Succinimids* studirt. Bei der Behandlung des Imids mit Chlor, wobei man nicht mehr als 25 g des Imids anwenden soll, um eine gute Ausbeute (52 Proc. der angewandten Substanz) zu erzielen, erhielten Sie *Dichlormaleïnimid* (3). Dasselbe krystallisirt nach G. La Valle trimetrisch; a : b : c = 0,99224 : 1 : 1,59336. Formen : (001) (010) (100) (334) (111); Winkel (334) : (334) = 75°24′, (334) : (001) = 59°29′, (334) : (010) = 52°23′, (001) : (111) = 66°19′. Spaltbarkeit leicht und unvollkommen parallel zu (001). Erhitzt man Dichlormaleïnimid (4 g) mit Phosphorpentachlorid (15 g) während 20 bis 25 Stunden auf 200°, wirft dann den Röhreninhalt ins Wasser und destillirt die Flüssigkeit mit Wasserdampf, so erhält man ein anfangs öliges Destillat, das sich beim Erkalten in eine halbfeste Masse von stechendem, an Campher erinnernden Geruch verwandelt und durch Aether vom Wasser getrennt werden kann. Das so erhaltene *Perchlorid* ($Cl_2C-CCl_2-$, $Cl_2C-CCl=$)$\equiv$N stellt eine opalartige wachsweiche Masse vom Schmelzpunkt 70 bis 73° dar, welche bei 143 bis 144° (20 mm Druck) siedet. Bei gewöhnlichem Druck (754 mm) siedet es constant bei 261°, ein Theil zersetzt sich jedoch unter Chlorentwicklung. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, fast unlöslich in Wasser. Kalihydrat hat keine Einwirkung, ebenso gelingt es nicht durch Kochen mit verdünnter Essigsäure das Perchlorid in Dichlormaleïnimid zurückzuverwandeln. Durch Salzsäure und Zinkstaub erhält man aus ihm leicht *Tetrachlorpyrrol*. Um durch die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Tetrachlorpyrrol zum Pyrrol zu gelangen, mufste eine siedende, fast völlig gesättigte Lösung von Kalihydrat und Zinkstaub angewendet werden. Nach

(1) Zeitschr. Kryst. 9, 525. — (2) Ber. 1884, 553; Gazz. chim. ital. 14, 31. — (3) JB. f. 1883, 663.

8 ständigem Kochen wurde mit Wasser verdünnt und mit Wasserdampf destillirt. Es ging ein Oel über, das alle Eigenschaften des Pyrrols besafs, jedoch dichter als Wasser und chlorhaltig war. Beim Behandeln des Perchlorids mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bekommt man eine rothbraune harzige Masse, die vielleicht Pyrrolroth ist. Läfst man die berechnete Menge Brom (25 g) auf Succinimid (10 g) bei 160° einwirken, so erhält man durch Auskochen des braunen krystallinischen Productes mit Wasser und Umkrystallisiren des unlöslichen Rückstandes aus heifsem Alkohol 6 g des bei 225° schmelzenden *Dibrommaleïnimid*, $C_4Br_2O_2NH$, welches Kisielinski (1) als Dibromsuccinimid auffafste. Dasselbe ist leicht löslich in Aether und siedendem Alkohol, unlöslich in kaltem Wasser; bei langsamem Verdunsten einer alkoholischen Lösung erhält man ausgebildete Krystalle des monoklinen Systems. a : b : c = 1,434208 : 1 : 0,964913. Winkel $\eta$ = 119°59′. Beobachte Formen : (100) (001) (110) (111). Winkel (110) : (100) = 51°10′, (100) : (001) = 60°1′, (001) : (111) = 56°55′; Spaltbarkeit leicht und vollkommen, parallel zu (001). Ebene der optischen Axen (010). Die bei der Behandlung des Rohproductes erhaltene wässerige Lösung wurde mit Aether ausgeschüttelt und so *Monobromfumarimid* ausgezogen. Kocht man das Dibromimid mit Kalilauge, so geht dasselbe in *Dibrommaleïnsäure* vom Schmelzpunkt 123° über. Durch Destillation dieser Säure im Kohlensäurestrome wandelt sie sich in das *Anhydrid* $C_4Br_2O_3$ um, welches bei 114 bis 115° schmilzt und sich in Aether, Alkohol und Schwefelkohlenstoff löst. Bei der Behandlung mit Wasser geht dasselbe langsam wieder in die Säure über. Das *Baryumsalz* $C_4Br_2O_4Ba . 2 H_2O$, in rhombischen Tafeln krystallisirend, verliert sein Wasser schon über Schwefelsäure. Das *Silbersalz*, kleine Prismen bildend, ist in Wasser löslich; das trockne Salz verpufft beim Erhitzen.

Nach H. Schiff (2) kann die Ausbeute bei der Darstellung der *Asparaginsäure* bedeutend erhöht werden, wenn man darauf

(1) JB. f. 1877, 706. — (2) Ber. 1884, 2929.

hinarbeitet, die dabei entstehende Salzlösung, in welcher die Säure sehr viel leichter löslich ist als in Wasser, zu vermindern. Diefs gelingt, wenn man salzsaures Asparagin mit der theoretisch nöthigen Menge von Salzsäure in Salmiak und salzsaure Asparaginsäure verwandelt und letztere Verbindung durch die genau nöthige Menge von Ammoniak zersetzt. 100 g gepulverten Asparagins werden in einem Kolben mit Salzsäure (2 Mol.) übergossen, am Rückflufskühler allmählich zum Kochen erhitzt und 2 bis 3 Stunden am Kochen erhalten. In die erkaltete Flüssigkeit läfst man Ammoniakflüssigkeit (1 Mol.) einfliefsen, worauf sich die Säure in kleinen farblosen Kryställchen abscheidet. Aus 100 Thln. Asparagin wurden derart 80 bis 82 Thle. Säure erhalten. Es ist zweckmäfsig, die Concentration der Salzsäure so zu wählen, dafs sie einer dreifach-normalen Säure (109,5 g im Liter) entspricht und ebenso das Ammoniak; jedenfalls sollen sie nicht concentrirter sein. Als Nebenproduct wird reiner Salmiak gewonnen.

A. Michael und J. F. Wing (1) haben versucht die optisch-active *Asparaginsäure* in eine inactive überzuführen und erreichten dieses Ziel durch mehrstündiges Erhitzen der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes auf 170 bis 180°. Die Untersuchung der so erhaltenen optisch-inactiven Säure zeigte, dafs sie mit der Säure von Dessaignes (2), welcher eine inactive Asparaginsäure durch Erhitzen des sauren äpfelsauren Ammoniaks oder desselben Salzes der Fumar- oder Maleïnsäure erhielt, identisch ist.

M. Petrieff (3) studirte, um einen Einblick in die Constitution der *Maleïn-* und *Fumarsäure* zu gewinnen, die Additionsproducte dieser beiden Säuren. Diese Producte unterscheiden sich durch ihre physikalischen Eigenschaften, ihre Löslichkeit und ihren Schmelzpunkt. Werden alle diese Verbindungen verseift, so geben sie Fumarsäure. Bei der Einwirkung von Chlor auf Fumarsäure wurde *Dichlorbernsteinsäure*, *Trichloressigsäure*, auf Maleïnsänre nur eine durch Löslichkeit und Schmelzpunkt

(1) Ber. 1884, 2984. — (2) JB. f. 1850, 414. — (3) Bull. soc. chim. [2] 41, 309 (Corresp.).

von der ersteren verschiedene *Dichlorbernsteinsäure* erhalten. Fumarsäure vereinigt sich mit unterchloriger Säure zu einem flüssigen Product, welches mit Natriumamalgam behandelt, inactive *Apfelsäure* giebt, während Maleïnsäure unter denselben Bedingungen inactive *Aepfelsäure*, eine *Säure* $C_4H_6O_6$ (wahrscheinlich Oxymaleïnsäure) und eine flüssige Säure liefert, welche sich unter dem Einfluſs der Wärme in Kohlensäure und einen Körper $C_6H_{10}O_6$ zerlegt. Derselbe und Nemirowsky erhielten bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf den neutralen Aether der Fumarsäure, *Aethylbernsteinsäure*. Sie halten die Fittig'sche Formel die Fumarsäure für richtig, die der Maleïnsäure dagegen nicht.

E. Scherks (1) versuchte die Darstellung von *Oxymaleïnsäure* nach den Angaben von Bourgoin (2), welcher Silberoxyd auf *monobrommaleïnsaures Kali* einwirken lieſs, das erhaltene Kaliumsalz der Oxysäure in das Bleisalz verwandelte und letzteres durch Schwefelwasserstoff zersetzte, zu wiederholen, was Ihm trotz veränderter Versuchsbedingungen nicht gelang. Die freie Säure, mit Aether ausgeschüttelt, blieb zwar ebenfalls in feinen, weiſsen, sternförmig gruppirten Nadeln zurück, erwies sich aber als Brommaleïnsäure.

Nach R. Anschütz (3) läſst sich die durch Oxydation der Fumarsäure mittelst Kaliumpermanganat entstehende *Traubensäure*, die krystallographisch identisch ist mit der gewöhnlichen Traubensäure, wie letztere mittelst des Natriumammoniumsalzes in *Links-* und *Rechtsweinsäure* zerlegen. Krystallographische Untersuchungen, welche Hintze an linksweins. und traubens. Natronammoniak ausführte, bestätigten den chemischen Nachweis. Es wurde sodann versucht die Calciumsalze der vier isomeren Weinsäuren in krystallographisch wohl definirten Formen zu erhalten. *Traubens. Calcium* $C_4H_4O_6Ca . 4H_2O$ scheidet sich immer in nadelförmigen prismatischen, nicht meſsbaren Kryställchen ab. *Inactiv-weins. Calcium* $C_4H_4O_6Ca . 3H_2O$ kann in

(1) Ber. 1884, 698. — (2) Compt. rend. **96**, 1261. — (3) Ann. Chem. **226**, 191.

mefsbaren Krystallen erhalten werden, wenn man 1 g des Salzes in Salzsäure auflöst, auf 80 ccm verdünnt, die siedende Lösung mit siedendem Ammoniakwasser übersättigt, wobei nichts ausfallen darf und mit kochender verdünnter Essigsäure ansäuert. Beim langsamen Erkalten scheiden sich stark glänzende Kryställchen aus. Die aus Rechtsweinsäure, aus Trioxymaleïnsäure und Dibrombernsteinsäure gewonnenen Krystalle des inactivweins. Kalkes sind krystallographisch und optisch vollkommen identisch. System asymmetrisch. a : b : c = 0,8860 : 1 : 0,96764; Winkel : $\alpha$ = 89°58', $\beta$ = 88°22', $\gamma$ = 90°40'; Flächen : a = $\infty\bar{P}\infty$, b = $\infty\breve{P}\infty$, d = $,\breve{P}'\infty$, n = $,P'\infty$, p = $\infty P',$, q = $\infty,P$, m = $\infty P', {}^{3}/_{2}$. *Rechts- und linksweins. Calcium* $C_4H_4O_6Ca.4H_2O$ sind leichter löslich in Wasser als das traubens. Salz. Man erhält das Salz in mefsbaren Krystallen nach der oben angegebenen Vorschrift. Rechts- und linksweins. Kalk sind krystallinisch vollkommen identisch und zeigen keine hemiëdrischen Formen. System rhombisch. a : b : c = 0,87157 : 1 : 0,90834. Beobachtete Flächen : q = $\breve{P}\infty$, r = $\bar{P}\infty$. Winkel r : r = 92°22', q : q = 84°30'.

S. Przybytek (1) verglich behufs Feststellung der Identität Seiner (2) durch Oxydation des *Erythrits* entstehenden Säure mit der *Mesoweinsäure*, erstere und deren Salze mit den entsprechenden Salzen der Mesoweinsäure (bereitet aus Rechtsweinsäure). Die *Säure* $C_4H_6O_6.H_2O$ krystallisirt in langen prismatischen Krystallen, welche allmählich verwittern. Sie schmilzt bei 139°. (Mesoweinsäure bei 140°.) Das *Calciumsalz* $C_4H_4O_6Ca.3H_2O$ bildet lanzenförmige Krystalle, welche bei 100 bis 105° 2 Mol., bei 170° sämmtliches Krystallwasser verlieren. Er fand auch das frisch gefällte flockige Calciumsalz der Mesoweinsäure in Essigsäure löslich. Das *Silbersalz* $C_4H_4O_6Ag_2.H_2O$ und das *Bleisalz* $C_4H_4O_6Pb.H_2O$ verlieren bei 100° ihr Krystallwasser. Die *Identität* der Säure aus dem Erythrite mit der Mesoweinsäure ist sonach erwiesen. Das *saure Kaliumsalz* $C_4H_5O_6K$ der Mesoweinsäure kann, wenn seine Lö-

(1) Ber. 1884, 1412; Bull. soc. chim. [2] 42, 322 (Corresp.). — (2) JB. f. 1880, 611.

sung allmählich eingedampft und dann Alkohol hinzugefügt wird, in durchsichtigen, nadel- oder lanzenförmigen Krystallen erhalten werden. Nach Przybytek's Versuchen gelingt es nicht, aus einer übersättigten Lösung des Natriumammoniumsalzes der Mesoweinsäure durch Hineinwerfen von Krystallfragmenten desselben Doppelsalzes der Rechtsweinsäure, das Salz der optisch activen Säure abzuscheiden.

G. Wyrouboff (1) beschrieb die krystallographischen Formen und optischen Eigenschaften einiger Salze der *Wein- und Traubensäure*. Das *Lithium-Rubidiumtartrat* $C_4H_4O_6LiRb . H_2O$ krystallisirt, wie alle Salze von dem Typus $C_4H_4O_6LiM . H_2O$, orthorhombisch. a : b : c = 0,5367 : 1 : 1,8469. Formen : p, $g^1$, $g^3$, m, $b^{1/2}$, $a^{2/3}$. Winkel $b^{1/2}$ : p = 137°32′, $b^{1/2}$ : $a^{2/3}$ = 161°15′ (2). Die Krystalle sind sehr regelmäßsig ausgebildet und man erhält sie sowohl durch Abkühlung, wie durch Abdampfung. Dichte 2,281. Die Ebene der optischen Axen ist parallel zu p. Das *Lithium-Thalliumtartrat* gleicht dem vorigen, hat aber einfachere Formen. a : b : c = 0,5463 : 1 : 1,8624. Die sehr leicht löslichen Krystalle gehören zwei ausgesprochenen Typen an, je nachdem man das Salz in der Kälte oder durch Abdampfen herauskrystallisiren läfst. Formen : p, m, $g^1$, $a^{2/3}$. Winkel : m : m = 123°33′, $a^{2/3}$ : p = 140°40′. Dichte 3,356. Das zerfliefsliche *neutrale Rubidiumtartrat* $C_4H_4O_6Rb_2$ krystallisirt orthorhombisch. Es ist nicht isomorph mit dem neutralen Ammoniaksalz, sondern es liegt hier wahrscheinlich ein Dimorphismus mit einer unbeständigen monoklinen Form des Rubidiumsalzes vor. a : b : c = 0,6097 : 1 : 1,732. Formen : $e^{1/2}$, $e^{1/4}$, $g^1$; Winkel : $e^{1/2}$ : $g^1$ = 136°31′. Die Dichte ist 2,692. Das *neutrale traubens. Rubidium* $C_4H_4O_6Rb_2$ gleicht in allen Eigenschaften dem vorhergehenden Salze. Es erscheint in spitzwinkeligen Rhomboëdern und ist wie das Tartrat orthorhombisch, zu drei Individuen vereinigt.

(1) Extrait du Bull. soc. Mineralog. 1883, 6, 1. — (2) In welcher Weise das angegebene Axenverhältnifs und die Flächenbezeichnungen aus den Winkelmessungen abgeleitet sind, ist nicht zu ersehen. Dasselbe gilt auch für die folgenden Beschreibungen. (S.)

a : b : c = 0,5905 : 1 : 1,732; Winkel : $e^{1/2} : e^{1/2}$ = 77°50'. Dichte 2,64. Das *neutrale Ammoniumtartrat* $C_4H_4O_6(NH_4)_2$ konnte entgegen den Angaben Pasteur's (1) nicht in orthorhombischen Krystallen erhalten werden. Die Dichte ist 1,601. Das *traubens. Lithium-Rubidium* $C_4H_4O_6LiRb . H_2O$ bildet klinorhombische Krystalle. a : b : c = 0,5808 : 1 : 1,7566; Winkel : γ = 84°22'. Formen : $h^1$, $g^2$, $e^{1/2}$, 2; Winkel : $g^2 : g^2$ = 60°58', q : b = 160°22'. Die Ebene der optischen Axen ist parallel zur Symmetrieebene. Dichte 2,192. Das *Lithium-Kaliumsalz* $C_4H_4O_6LiK . H_2O$ isomorph mit dem vorigen, zeigt starke Doppelbrechung. Dichte 1,61.

Nach Demselben (2) krystallisirt (wie hieran anschliefsend erwähnt werden mag) *Lithiumperchlorat* $LiClO_4 . 3 H_2O$ (3) beim Verdunsten seiner wässerigen Lösung bei 30° oder bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure in ziemlich grofsen, etwas zerfliefslichen Krystallen des hexagonalen Systems mit den Flächen b', m und h'. Axenverhältnifs a : b = 0,7126 : 1. Winkel b' : m = 129°27'. Leicht spaltbar nach h'. Sehr starke negative Doppelbrechung. Dichte 1,841. Wyrouboff betrachtet das Salz als isomorph mit dem (4) *Baryumperchlorat* $Ba(ClO_4)_2 . 4 H_2O$, dessen Doppelbrechung aber sehr schwach ist.

F. W. Clarke und Ch. S. Evans (5) haben die *Antimontartrate* zum Gegenstande Ihrer Studien gemacht. Antimontrioxyd löst sich leicht in wässeriger Weinsäure auf und die Eigenschaften der Lösung hängen von dem relativen Mengenverhältnifs der Bestandtheile ab. Wird das Oxyd zur vollständigen Sättigung in der Säure gelöst, so erhält man keine Krystallisation, sondern nach dem Abdampfen eine amorphe,

(1) JB. f. 1854, 395. — (2) Bull. de la soc. minéral. de France. 1883, Nr. 8. — (3) Das Salz war gelegentlich der Trennung von Lithium und Rubidium durch Ueberchlorsäure erhalten, welche sich zu diesem Zwecke vortrefflich eignet, da *Rubidiumperchlorat* in Alkohol von 36° ganz unlöslich ist. — (4) Von Marignac (Rammelsberg, Handbuch der krystallogr. Chemie) beschrieben. — (5) Chem. News 49, 28; vgl. Clarke und Helena Stallo, JB. f. 1880, 805.

gummiartige Masse; bei kleinen Oxydmengen und grofsem Ueberschufs von Säure bilden sich leichter Krystalle, welche aber sehr schwer von ihrer Mutterlauge befreit werden können. Das Verhältnifs 20 bis 30 g Oxyd auf 60 g Säure giebt Verbindungen, welche als *Antimontriweinsäure* $Sb\equiv(C_4H_5O_6)_3 . 4 H_2O$ bezeichnet werden. Dieselbe krystallisirt in Rosetten von weifsen, in Wasser leicht löslichen Nadeln und verhält sich wie eine schwache Säure. Ihre Lösung giebt mit Alkohol einen reichlichen weifsen Niederschlag von neutralem *Antimontritartrat* $Sb_2(C_4H_4O_6)_3 . 6 H_2O$. Das Salz ist leicht löslich in Wasser und in der kalten Lösung bewirkt Natriumcarbonat keine Trübung, wohl aber fällt beim Erhitzen ein weifser Niederschlag heraus. Die Versuche, Salze der Antimontriweinsäure zu bereiten, waren erfolglos. Wird eine Lösung dieser Säure mit Baryumcarbonat neutralisirt und hierauf mit Alkohol gefällt, so erhält man einen weifsen Niederschlag $Sb_2(C_4H_4O_6)_3 . 4 C_4H_4O_6Ba . 3 H_2O$. (?) Eine gesättigte Lösung des Oxydes in Weinsäure krystallisirt nicht, sondern liefert nach dem Abdampfen ein Product, welches als *Antimondiweinsäure* $Sb\equiv[OH,(C_4H_5O_6)_2]$ (? Peligot's *übers. Tartrat)* aufgefafst wurde. Wird eine Lösung dieser Säure mit Alkohol gemischt, so fällt ein weifser Niederschlag des *Antimonditartrates* $Sb_2(C_4H_4O_6)_2O . 6 H_2O$ heraus. Beim Erhitzen auf 170° verliert es aufser Krystallwasser noch ein anderes Mol. Wasser und hinterläfst die *Verbindung* $Sb_2(C_4H_3O_6)_2$. Ein ähnlicher Niederschlag wurde auch von Peligot untersucht und dann später aus der letzten Verbindung die Existenz des sauren Salzes $C_4H_5O_6(SbO)$ gefolgert. Antimondiweinsäure zeigt die Eigenschaften einer Säure, zersetzt die Carbonate und wird in der Kälte durch Alkalien nicht gefällt. Ihre mit Baryumcarbonat gesättigte Lösung verhält sich gegen Alkohol wie Antimontriweinsäure, jedoch zeigt der erhaltene Niederschlag eine verschiedene Zusammensetzung. Wird Antimonhydroxyd bis zur Sättigung in wässeriger Weinsäurelösung eingetragen und dann die Lösung mit Alkohol gefällt, so erhält man einen weifsen, in Wasser unlöslichen Niederschlag des *Monotartrates* $Sb_2(C_4H_4O_6)O_2 . 2 H_2O$, dessen Zusammensetzung jedoch noch nicht sicher

gestellt ist. Nach der Antimonylhypothese wäre es zu schreiben: $C_4H_4O_6(SbO)_2$. Man kann sonach zwei Reihen von Antimontartraten annehmen: saure Salze, welche von der Orthoantimonigensäure $Sb(OH)_3$, neutrale, welche sich von Antimontrioxyd $Sb_2O_3$ ableiten. Neutralisirt man Antimondiweinsäure mit Natriumcarbonat und mischt die Lösung mit Alkohol, so trennt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, von denen die untere, syrupöse beim Trocknen über Schwefelsäure eine amorphe, gummiartige Masse hinterläfst, deren Zusammensetzung durch die Formel $2\,Sb(OH)_3 . 3\,C_4H_4O_6Na_2 . 3\,H_2O$ ausgedrückt werden kann. Wird ein anderer Theil der Säure genau mit Natriumcarbonat neutralisirt und dann gekocht, so fällt ein schwerer Niederschlag (? $Sb_4O_5(C_4H_4O_6) . 6\,H_2O$) heraus. Eine Lösung des Antimonditartrates wurde vorsichtig bis zur beginnenden Trübung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und hierauf mit Alkohol gefällt. Die Analyse des Niederschlages macht die Formel $Sb_2(C_4H_4O_6)(SO_4)_2 . 7\,H_2O$ wahrscheinlich. Die Schlüsse, die man aus diesen Resultaten ziehen kann, sind, dafs Antimon vollkommen neutrale Tartrate bildet, in welchen die Annahme eines Radicals Antimonyl vollkommen ausgeschlossen ist. Wird Silberantimontartrat in kochendem Wasser gelöst und mit Jodamyl gefällt, so liefert die vom Jodsilber abfiltrirte Flüssigkeit glänzend weifse, in Wasser unlösliche Krystalle der *Verbindung* $2\,Sb_2(C_4H_4O_6)O_2 . C_4H_4O_6Ag_2 . 3\,H_2O$ (?). *Anilinantimontartrat* $C_4H_5O_7Sb . C_6H_7N$ wird durch Behandlung des Baryumsalzes $(C_4H_5O_7Sb)_2Ba$ mit Anilinsulfatlösung erhalten. Es krystallisirt in langen weifsen Prismen und besitzt das spec. Gewicht = 1,890 bei 11°. Das *Chinin-* und *Atropinantimontartrat* wurden in ähnlicher Weise von K. W. Langenbeck bereitet. Beide Salze sind amorphe, gelbliche, durchsichtige Massen; das erstere ist wasserfrei, das letztere enthält 2 Mol. Wasser (1).

M. J. Casthelaz (2) weist auf eine Verfälschung des *Brechweinsteins* mit *oxalsaurem Antimonoxyd-Kali* hin und giebt

(1) Bereits beschrieben im JB. f. 1882, 857. — (2) Bull. soc. chim. [2] 41, 105.

von diesem Producte die Zusammensetzung und den Nachweis der Verfälschung an. Das Gemenge enthält 41 bis 46 Proc. Oxalsäure und 23,67 Proc. an Oxalsäure gebundenes Antimonoxyd.

Nach H. B. Hill (1) verläuft die Einwirkung von Alkalien auf *Mucobromsäure* bei Vermeidung eines grofsen Ueberschusses an Alkali in ganz anderer Weise, als bei Anwendung eines solchen (2), indem eine neue, mit der Brommaleïn- oder Bromfumarsäure isomere *Säure* $C_4H_4BrO_4$ sich bildet. Man fügt zu der in wenig Wasser vertheilten Mucobromsäure Barytwasser allmählich zu und erhält so das *Baryumsalz* $C_4HBrO_4Ba \cdot H_2O$ (feine verfilzte Nadeln). Das *Kaliumsalz* $C_4HBrO_4K_2 \cdot H_2O$ krystallisirt in gut ausgebildeten rhombischen Tafeln, welche in Wasser leicht löslich sind. Das *Silbersalz* $C_4HBrO_4Ag_2$ ist ein krystallinischer Niederschlag, der sich in Salpetersäure löst; die Lösung trübt sich jedoch bald unter Abscheidung von Bromsilber. Zur Reindarstellung der freien Säure wird das Baryumsalz mit Schwefelsäure zersetzt und die concentrirte Lösung im Vacuum verdunstet, worauf sich aus dem Syrup kleine, farblose, schiefe Prismen ausscheiden. Die Säure löst sich äufserst leicht in Wasser, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol oder Schwefelkohlenstoff ist sie fast unlöslich. Sie schmilzt bei 111 bis 112°. Mit Eisenchlorid giebt sie eine granatrothe Färbung.

Werden nach H. B. Hill und E. K. Stevens (3) krystallisirtes Phenol (15 g) und Kalihydrat (17,5 g) in 30 g Wasser gelöst und die Lösung mit 20 g Mucobromsäure (2) versetzt, so scheiden sich bald kleine rhombische Krystalle des Kaliumsalzes der *Mucophenoxybromsäure* $COH{-}CBr{=}C(OC_6H_5){-}COOH$ aus. Die freie Säure, durch Salzsäure abgeschieden, schiefst aus heifsem Wasser in kleinen flachen, concentrisch gruppirten Prismen an, welche bei 104 bis 105° schmelzen. Sie ist leicht löslich in heifsem Benzol, Chloroform und Wasser, spärlich in kaltem Wasser. Alkohol und Aether lösen sie sehr leicht, Schwefelkohlenstoff und Ligroïn dagegen nicht auf. Die wäs-

(1) Ber. 1884, 286. — (2) Jackson und Hill, JB. f. 1878, 710. — (3) Am. Chem. J. 6, 187.

serige Lösung reducirt Silberoxyd. Das *Baryumsalz* $[C_4H(OC_6H_5)BrO_3]_2Ba . 3 H_2O$ bildet rhombische, in Wasser leicht lösliche Blätter, welche bei 100° ihr Wasser verlieren. Löst man gleiche Mengen von Kalihydrat und mucophenoxybroms. Kali heifsen in ihrem eigenen Gewicht Wasser und vermischt die Lösungen, so fällt *phenoxybromacryls. Kalium* $C_3H(OC_6H_5)BrO_2K$ in rhombischen Tafeln aus : $C_4H_2(OC_6H_5)BrO_3 + H_2O = C_3H_2(OC_6H_5)BrO_2 + CH_2O_2$. Die dabei entstehende Ameisensäure konnte in der Mutterlauge nachgewiesen werden. Die *Phenoxybromacrylsäure* $CHBr{=}C(OC_6H_5){-}COOH$, durch Salzsäure ausgeschieden, krystallisirt aus heifsem Wasser in langen seideglänzenden Nadeln, welche bei 138° schmelzen. Sie ist fast unlöslich in kaltem Wasser, spärlich in heifsem, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, löslich in warmem Benzol und Chloroform. Das *Baryumsalz* $[C_3H(OC_6H_5)BrO_2]_2Ba . 5 H_2O$ wird in strahligen, in Wasser leicht löslichen Prismen, das *Calciumsalz* $[C_3H(OC_6H_5)BrO_2]_2Ca . 5 H_2O$ in luftbeständigen, leicht löslichen Nadeln erhalten. Das *Silbersalz* $C_3H(OC_6H_5)BrO_2Ag$ krystallisirt in Nadeln. Erwärmt man eine Lösung von Mucophenoxybromsäure mit Silberoxyd, wobei Reduction eintritt, fällt dann die siedende Lösung mit Salzsäure, so scheidet sich aus dem Filtrate beim Erkalten *Phenoxybrommaleïnsäure* $C_4H_2(OC_6H_5)BrO_4$ in feinen verfilzten Nadeln ab, welche bei 103 bis 104° schmelzen, aber bei langsamem Erhitzen einen niedrigeren Schmelzpunkt zeigen in Folge der Bildung des Anhydrides. Das *Silbersalz* $C_4(OC_6H_5)BrO_4Ag_2$ fällt in Form von vereinigten rhombischen Platten aus.

R. Nahnsen (1) erhielt aus *Monojodthiophen* mittelst der Wurtz'schen Synthese die *β-Thiophensäure* : $C_4H_3SJ + ClCOOC_2H_5 + 2 Na = C_4H_3SCOOC_2H_5 + NaJ + NaCl$. Vermischt man 1 Thl. Jodthiophen mit wenig mehr als $^1/_2$ Thl. Chlorkohlensäureäther und dem dreifsigfachen Gewichte einprocentigen Natriumamalgams und erwärmt dann durch ein Salzbad am Rückflufskühler, so tritt bald die Reaction ein. Die

(1) Ber. 1884, 2192.

erkaltete Masse wird von Quecksilber befreit und sodann in demselben Kolben mit Wasserdämpfen behandelt. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abdestillirt und das rückständige Oel 5 Stunden mit concentrirter Kalilauge gekocht. Nach dem Verdünnen mit Wasser trennt man die Lösung von dem unangegriffenen Jodthiophen, übersättigt mit Schwefelsäure und schüttelt mit Aether aus. Der beim Verdunsten der ätherischen Lösung verbleibende Rückstand wird einige Zeit in ammoniakalischer Lösung mit Thierkohle gekocht und liefert nach dem Filtriren und Ansäuern feine weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 129° (uncorr.) Diese Säure ist also isomer mit der nach der Merz'schen Methode aus thiophensulfos. Natron erhaltenen und man kann beiden Säuren die Formeln beilegen : $S=[-_{[\alpha]}CH=CH-CH=C_{[\alpha]}(COOH)-]$ und $S=[-CH=C_{[\beta]}H-C_{[\beta]}(COOH)=CH-]$. Die β-Thiophensäure gleicht in ihren Eigenschaften der Benzoësäure. Aus heißem Wasser wird sie in farblosen Nadeln, durch Sublimation in langen, platten, durchsichtigen Nadeln erhalten. Sie schmilzt bei 129° (corr.) und siedet bei 260° (corr.) unter Verbreitung zum Husten reizender Dämpfe. Mit Schwefelsäure und Isatin erhitzt erzeugt sie eine blaue Lösung. Das *Silbersalz* $C_4H_3SCOOAg$ wird in glänzenden durchsichtigen Blättchen oder Nadeln erhalten, wenn man heiße verdünnte Lösungen von Ammoniaksalz und Silbernitrat mischt und erkalten läßt. Das *Calciumsalz* $(C_4H_3SCOO)_2Ca . 3 H_2O$, durch Kochen einer wässerigen Lösung von β-Thiophensäure mit gepulvertem Doppelspath in langen zu Büscheln gruppirten Spießen erhalten, ist leicht löslich in Wasser und verliert bei 120° alles Krystallwasser. Das *Baryumsalz* $(C_4H_3SCOO)_2Ba . 2 H_2O$ stellt kleine glänzende Krystalle dar, die in Wasser leicht löslich sind und beim Erhitzen auf 120° 2 Mol. Krystallwasser abgeben. *β-Thiophensäurechlorid* $C_4H_3SCOCl$, aus β-Thiophensäure und Phosphorpentachlorid dargestellt, bildet eine farblose, unzersetzt bei 190° (uncorr.) siedende Flüssigkeit von demselben durchdringenden Geruch, den das Benzoylchlorid zeigt. *β-Thiophensäure-Aethyläther* $C_4H_3SCOOC_2H_5$, leicht aus dem Säurechlorid und Alkohol erhalten, ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssig-

keit mit dem Siedepunkt 218° (corr.) und dem spec. Gewicht = 1,1155 bei 29°. Sie zeigt den angenehmen Geruch des Benzoëäthers. *β-Thiophensäureamid* $C_4H_3SCONH_2$ bildet farblose, derbe Prismen, die bei 180° schmelzen. *Mononitro-β-thiophensäure* $C_4H_2(NO_2)SCOOH$ wird erhalten, wenn man β-Thiophensäure in das mehrfache Gewicht rauchender Salpetersäure unter Abkühlung einträgt. Die klare Lösung wird mit Wasser verdünnt, mit Aether ausgeschüttelt und derselbe verdunstet. Es hinterbleibt ein gelbes Oel, das auf dem Wasserbade allmählich fest wird. Wird dann die feste Masse in viel heifsem Wasser aufgelöst, so krystallisiren aus der Lösung zuerst gelbe Prismen, später auch lange Nadeln.

W. Juslin (1) hat nach zwei verschiedenen Methoden *normale α-Oxyvaleriansäure* dargestellt. 1) Normale, bei 184 bis 185° siedende Valeriansäure, durch Erhitzen von Propylmalonsäure auf 150° erhalten, wurde bromirt, das Product mit dem dreifachen Volumen Alkohol versetzt und mit Salzsäuregas gesättigt. Durch Wasser scheidet sich ein Oel aus, welches mit Sodalösung gewaschen und getrocknet, sodann fractionirt, zwischen 190 bis 192° überging. Der so erhaltene normale *α-Bromvaleriansäureester* $C_7H_{13}BrO_2$ ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom spec. Gewicht = 1,226 bei 18° gegen Wasser von 4°. Wird der Ester mit Sodalösung längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, die Lösung eingedampft, angesäuert und mit Aether ausgezogen, so hinterbleibt beim Verdunsten des Aethers eine syrupöse Flüssigkeit, welche zu grofsen tafelförmigen, an der Luft schnell zerfliefsenden Krystallen erstarrt. Die so erhaltene *α-Oxyvaleriansäure* $C_5H_{10}O_3$ schmilzt bei 28 bis 29° und ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Das *Baryumsalz* $(C_5H_9O_3)_2Ba . {}^1/_2 H_2O$ bildet sternförmig gruppirte glänzende Blätter und ist ziemlich löslich in kaltem und warmem Wasser. Das blaugrüne *Kupfersalz* $(C_5H_9O_3)_2Cu$ ist ziemlich schwer löslich in kaltem und warmem Wasser. 2) Auf dem anderen Wege wurde die Oxysäure durch Einwir-

(1) Ber. 1884, 2504.

kung von Blausäure und Salzsäure auf normalen Butylaldehyd gewonnen. Wird roher Butylaldehyd mit Natriumhydrosulfitlösung geschüttelt und die Verunreinigungen durch Extraction mit Aether entfernt, so krystallisirt aus der Lösung das *butylaldehydschwefligs. Natron* $C_3H_7$–COH–$HSO_3Na$ in wasserhellen, strahlenförmig gruppirten Krystallen heraus. Dieselben sind in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol schwerer und in Aether nicht löslich. Das Salz wurde dann mit Sodalösung destillirt und der reine Aldehyd mit $^1/_3$ seines Gewichtes wasserfreier Blausäure auf 70° erhitzt. Das erhaltene Nitril mit dem dreifachen Vol. rauchender Salzsäure gekocht gab ein saures, in Wasser unlösliches Oel, welches nicht krystallinisch erstarrte. Es ist das Aetheranhydrid der Oxysäure. Durch Kochen mit Natronlauge, Ansäuern und Extraction mit Aether wurde die Säure erhalten. Die Krystalle derselben gehen im Exsiccator allmählich in Anhydrid über. Das Baryumsalz stimmte in seinen Eigenschaften mit dem obigen überein. Das Kupfersalz krystallisirte in kleinen, drusenförmig zusammengeschmolzenen Schuppen und wird von warmem Wasser zersetzt.

A. Menozzi (1) hat ganz auf demselben Wege die Synthese der *α-Oxyvaleriansäure* durchgeführt. Butylaldehyd wurde mit 40proc. Blausäure (äquivalente Mengen) in einer Druckflasche während 5 bis 6 Stunden bis 100° erwärmt, das nach beendigter Reaction erhaltene, in Wasser unlösliche Nitril mit concentrirter Salzsäure verseift und hierauf mit Aether ausgezogen. Der ätherische Auszug hinterläſst nach dem Verjagen des Aethers einen wenig gefärbten, nicht krystallisirenden Syrup. Die freie Säure, aus dem Zinksalz abgeschieden, erhielt Er in breiten feinen Blättern vom Schmelzpunkt 31°, welche sehr hygroskopisch und leicht löslich in Alkohol und Aether sind. Vorsichtig erwärmt, sublimirt sie bei 70°. Das *Zinksalz* $(C_5H_9O_3)_2Zn \cdot 2\,H_2O$, durch Fällen einer heiſsen Lösung eines Alkalisalzes mit Zinksulfat erhalten, bildet einen amorphen, nach einiger Zeit krystallinisch werdenden Niederschlag. Aus einer siedend heiſs ge-

(1) Gazz. chim. ital. 14, 16; siehe den vorigen Artikel.

sättigten Lösung scheidet es sich beim Erkalten in langen, glänzenden Nadeln aus, die ihr Krystallwasser über Schwefelsäure oder bei 100° verlieren und an der Luft wieder aufnehmen. Das *Calciumsalz* $(C_5H_9O_3)_2Ca$ krystallisirt in Form von kleinen weifsen, in einem Punkte vereinigten Nadeln, welche mäfsig löslich sowohl in kaltem als auch in warmem Wasser sind. Das *Cadmiumsalz* $(C_5H_9O_3)_2Cd$, erhalten aus der Säure und Cadmiumcarbonat oder durch Fällen einer alkalischen Säurelösung mit Cadmiumsulfat, krystallisirt aus Wasser in kleinen glänzenden Prismen. Das *Silbersalz* ist leicht löslich in heifsem Wasser, wenig in kaltem und krystallisirt aus einer siedend heifs gesättigten Lösung in weifsen glänzenden kleinen Prismen, welche sich am Lichte und beim Erwärmen schwärzen. Das Salz giebt mit Jodäthyl den Aethyläther $C_5H_9O_3 . C_2H_5$, eine helle, angenehm riechende Flüssigkeit vom spec. Gewichte 0,98830 bei 15°, welche bei 190° siedet und sehr wenig löslich in Wasser, löslicher in Alkohol und Aether ist.

F. Beilstein und E. Wiegand (1) unterwarfen, um Aufschlufs über die Isomerie der *Angelicasäure* und *Tiglinsäure* zu erhalten, beide Säuren der Oxydation durch Kaliumpermanganatlösung. Zur Darstellung dieser Säuren verseiften Sie *Römisch-Kamillenöl* und liefsen das rohe, nicht fractionirte flüssige Säuregemisch einige Zeit bei 0° bis + 5° stehen, worauf sich fast reine Angelicasäure abschied, welche abgesaugt wurde. Aus dem Filtrate konnten durch Einstellen desselben in eine Kältemischung weitere Mengen dieser Säure gewonnen werden. Als dann alle flüssigen Säureantheile fractionirt wurden, schied sich aus der über 190° überdestillirten Fraction beim Erkalten Tiglinsäure aus. Die niedriger siedenden Antheile gaben beim Abkühlen und Einwerfen von Angelicasäurekrystallen weitere Mengen letzterer Säure. Die erhaltenen Säuren wurden dann weiter gereinigt. Durch Behandeln der Säuren mit Schwefelsäure und Alkohol wurden erhalten: *Angelicasäure-Aethyläther* $C_5H_7O_2-C_2H_5$ als aromatisch riechende

(1) Ber. 1884, 2261.

Flüssigkeit vom Siedep. 141,5° (im Durchschnitt) und dem spec. Gewicht = 0,9347 bei 0° sowie *Tiglinsäure-Aethyläther* $C_7H_{12}O_2$, eine Flüssigkeit vom Siedepunkt 152° (im Durchschnitt) mit dem spec. Gewicht = 0,9425 bei 0°. Zur Oxydation der Angelicasäure wurde eine wässerige Lösung von 6 bis 8 g angelicas. Kali oder Kalk im Liter so lange mit einer vierprocentigen Chamäleonlösung versetzt, bis sich die Flüssigkeit bleibend roth färbte, was bei Verbrauch von 2 bis 2½ Atomen Sauerstoff eintrat. Beim Destilliren der alkalischen Lösung wurde *Acetaldehyd* erhalten, während im Retortenrückstand *Essigsäure* und eine sehr kleine Menge einer mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Säure, deren Baryum- und Kaliumsalz amorph und leicht löslich waren, enthielt : $C_5H_8O_2 + O_2 = 2\,C_2H_4O + CO_2$. Die Oxydation der Tiglinsäure, in gleicher Art ausgeführt, lieferte die gleichen Resultate, nämlich Aldehyd und Essigsäure : $CH_3-CH=C(CH_3, COOH) + O_2 = CH_3-CHO + CH_3-CO-COOH (= 2\,CH_3-CHO + CO_2)$. Statt Brenztraubensäure treten nur die Spaltungsproducte derselben auf, welche Zerlegung schon durch frühere Versuche (1) ermittelt ward. Dieses analoge Verhalten der Angelicasäure gegen Kaliumpermanganat deutet auf eine ähnliche Constitution hin, wie sie die Tiglinsäure hat.

Nach Gorboff und Kessler (2) spaltet sich die *Dimethacrylsäure*, erhalten aus Jodoform und Natriumisobutylat (3), beim Erwärmen auf 210 bis 220° während 25 bis 30 Stunden in *Isobutylen* (erkannt durch Ueberführung in Trimethylcarbinol), Kohlensäure, Methacrylsäure und Fettsäuren, von denen Isobuttersäure und eine andere Säure, deren Calciumsalz in Wasser wenig löslich ist, constatirt wurden.

E. Schuhmacher (4) hat den *Desoxalsäureäther* $C_3H_3(C_2H_5)_3O_8$ krystallographisch bestimmt. System triklin. a : b : c = 0,42166 : 1 : 0,757. Winkel : A = 84°27′, B = 90°32′, C = 90°2′; $\alpha$ = 84°27′, $\beta$ = 90°32′, $\gamma$ = 90°5′. Beobachtete Flächen:

(1) Dieser JB. S. 1108. — (2) Bull. soc. chim. [2] 41, 392 (Corresp.). — (3) JB. f. 1883, 1090. — (4) Zeitschr. Kryst. 9, 385.

c = 0 P (001), b = ∞ P̆ ∞ (010), p = ∞ P,' (110), m = ∞ ,'P (1$\bar{1}$0), r = 'P̄' ∞ (101), ϱ = ,P̄, ∞ ($\bar{1}$01), q = ,P̆' (011).

C. Hell und E. A. Kehrer (1) berichten über die Einwirkung von Brom auf *Lävulinsäure (β-Acetopropionsäure)*. 5 g roher, zwischen 225 und 250° siedender Lävulinsäure werden in 10 g Aether gelöst und 13,8 g Brom (2 Mol.) tropfenweise unter stetem Umschütteln langsam zufliefsen gelassen, da sich die Flüssigkeit stark erhitzt. Es entweicht Bromwasserstoff und hinterbleibt eine schwach gelblich gefärbte, feste krystallinische Masse, die mehrere Male mit Wasser gewaschen wird. Aus 50 g Säure wurden 101 g eines ziemlich reinen Productes erhalten. Auch in wässeriger Lösung geht die Bildung des Bromproductes leicht, aber langsamer von statten. Wird die Säure in ihrem doppelten Gewichte Wasser gelöst und dann die berechnete Menge Brom hinzugesetzt, so findet anfangs keine merkliche Einwirkung statt, erst nach einigen Tagen scheidet sich die Verbindung in nadelförmigen Krystallen aus. Das durch Umkrystallisiren gereinigte Product, die *Dibromlävulinsäure* $C_5H_6Br_2O_3$, krystallisirt aus einer heifsen, verdünnten, wässerigen Lösung in büschelförmig gruppirten Nadeln, schmilzt bei 112 bis 113° und löst sich sehr leicht in Aether, Alkohol, Eisessig und Aceton, schwer in kaltem Wasser, Chloroform und Benzol, nur spurenweise in Schwefelkohlenstoff und kaltem Petroleumäther. Wasser, Chloroform und Benzol nehmen die Säure beim Kochen leicht auf, dagegen wird sie durch längeres Kochen mit Wasser vollständig zersetzt, unter Abspaltung von Bromwasserstoff und etwas Kohlensäure. Die durch Einwirkung des Broms auf *β-Acetopropionsäure* erhaltene *Dibrom-β-Acetopropionsäure* vom Schmelzpunkte 112 bis 113° zeigt die gleichen Eigenschaften wie die Dibromlävulinsäure und ist dadurch ein weiterer Beweis für die *Identität* beider Säuren erbracht.

M. Conrad und M. Guthzeit (2) haben ähnliche Versuche über die Bildung *halogensubstituirter Lävulinsäureester* angestellt. 14,4 g des bei 206° siedenden Lävulinsäureesters

(1) Ber. 1884, 1981. — (2) Ber. 1884, 2285.

wurden mit 25 ccm Aether verdünnt und hierauf unter Abkühlung und stetem Umschütteln 16 g Brom zufliefsen gelassen. Das so erhaltene Oel (20 g), welches bei 240° unter Zersetzung siedete und bei 15° ein spec. Gewicht = 1,439 zeigte, erwies sich als *Monobromlävulinsäureester* $C_5H_8BrO_3-C_2H_5$. Läfst man auf dasselbe (18 g) Malonsäureester (13 g) und Natriumäthylat einwirken, so tritt die Reaction ein : $CHNa=(COOC_2H_5)_2$ + $C_4H_6BrO-COOC_2H_5$ = $CH\equiv[=(COOC_2H_5)_2, -C_4H_6O-COOC_2H_5]$ + NaBr. Aus der neutral gewordenen Masse scheidet sich auf Wasserzusatz ein farbloses Oel von der Zusammensetzung $C_{14}H_{22}O_7$ ab, welches zwischen 280 und 285° siedet und bei 15° ein spec. Gewicht = 1,097 hat. Der Monobromlävulinsäureester nimmt noch mehr Brom auf und verwandelt sich in ein Gemenge von Di- und Tribromlävulinsäureester. Leitet man Chlorgas in Lävulinsäureester, bis derselbe grünlich gefärbt erscheint, verjagt dann durch Erhitzen auf dem Wasserbade die entstandene Salzsäure und das überschüssige Chlor, so erhält man *Monochlorlävulinsäureester* $C_5H_6ClO_3-C_2H_5$ als eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkte 225 bis 230°, unlöslich in Wasser, leicht mischbar mit Weingeist, Aether und Chloroform. Sein spec. Gewicht beträgt bei 21° 1,196 gegen Wasser von 15°.

A. Kekulé und O. Strecker (1) haben die Angaben von Carius über die *Trichlorphenomalsäure* und ihre Ueberführung in die von Demselben (2) später als Fumarsäure erkannte *Phenakonsäure* einer Revision unterzogen. Folgendes sind die wesentlichsten Resultate Ihrer Untersuchung. Die Annahme von Krafft (3), die Trichlorphenomalsäure sei identisch mit Trichlorhydrochinon, ist irrig. In der That entsteht bei der Einwirkung von chlors. Kali und Schwefelsäure auf Benzol eine Säure mit den Eigenschaften der Carius'schen Trichlorphenomalsäure; dieselbe ist jedoch nicht nach der Formel $C_6H_7Cl_3O_5$, sondern nach der Formel $C_5H_3Cl_3O_3$ zusammengesetzt (4). Auf

(1) Ann. Chem. 223, 170. — (2) JB. f. 1871, 579. — (3) JB. f. 1877, 567. — (4) Der Irrthum von Carius ist dadurch bewirkt, dafs Er den Chlorgehalt der Säure nach Seiner Methode um circa 9 Proc. zu niedrig gefunden hat.

die Ausbeute ist die Art des Schüttelns bei der Darstellung von wesentlichem Einfluſs: bei heftigem Schütteln entstehen wesentlich gechlorte Chinone und Hydrochinone, bei gelindem, mehr rotirendem, wesentlich Trichlorphenomalsäure. Durch Alkalien und Barythydrat wird letztere nicht in Salzsäure und Fumarsäure (Phenakonsäure), sondern in Chloroform und *Maleïnsäure* gespalten, welche jedoch in Fumarsäure übergehen kann, wenn bei ihrer Abscheidung die Einwirkung von Salzsäure nicht ausgeschlossen ist (z. B. wenn der ursprünglich erhaltene maleïns. Baryt vor der Zersetzung durch Schwefelsäure nicht vollständig von dem gleichzeitig gebildeten Chlorbaryum getrennt wird). Carius' Phenakonsäure ist wirklich *Fumarsäure*, die von Ihm beschriebenen phenakons. Salze theils fumarsaure, theils maleïnsaure. Die von Demselben beobachtete Bildung zweier isomerer Dibrombernsteinsäuren bezw. Monobrommaleïnsäuren bei der Behandlung der Phenakonsäure mit Brom und Wasser erklärt sich durch Anwendung eines Gemisches von Maleïnsäure und Fumarsäure zu diesem Versuch. Gemäſs ihrer Spaltung ist die sogenannte Trichlorphenomalsäure als *β-Trichloracetylacrylsäure* $CCl_3-CO-CH=CH-COOH$ aufzufassen; ihre Zersetzung läſst sich durch die Formelgleichung $CCl_3-CO-CH=CH-COOH + H_2O = CHCl_3 + COOH-CH=CH-COOH$ wiedergeben. Mit Brom verbindet sie sich in Chloroformlösung zu einer *Säure* $C_5H_3Cl_3Br_2O_3$, welche in triklinen, bei 97,5° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Dieselbe ist in kaltem Wasser nicht und auch in siedendem nur schwer löslich, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform. Sie ist sublimirbar und schon im Wasserbade flüchtig, ebenso mit Wasserdampf. Durch Basen wird sie in Chloroform und inactive Weinsäure zersetzt. Was die Bildung der Trichlorphenomalsäure (β-Trichloracetylacrylsäure) betrifft, so lehrte ein directer Versuch, daſs sie in verhältniſsmäſsig reichlicher Menge bei der Behandlung von Chinon mit chlors. Kali und Schwefelsäure entsteht; es ist daher wahrscheinlich, daſs bei ihrer Darstellung aus Benzol die Bildung gechlorter Hydrochinone und Chinone vorausgeht; aus Monochlorchinon könnte sie beispielsweise nach der Gleichung $C_6H_3ClO_2 + 2\,ClO_2H = C_5H_3Cl_3O_3 +$

$CO_2 + H_2O$ entstehen. Es wird dann gezeigt, wie sich diese Bildungsweise durch Annahme der Sechseckformel für Benzol und Auffassung des Chinons als Diketon am besten deuten läßt.

Erhitzt man nach H. v. Pechmann (1) getrocknete *Citronensäure* mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade, bis neben dem entweichenden Kohlenoxyde Kohlensäure auftritt, so erstarrt die abgekühlte Reactionsflüssigkeit nach dem Vermischen mit Wasser zu einem Brei farbloser Nadeln der *Acetondicarbonsäure*: $CH_2(COOH)-C(OH, COOH)-CH_2(COOH) = CH_2O_2 + CH_2(COOH)-CO-CH_2(COOH)$. Der Schmelzpunkt, welcher nicht scharf bestimmt werden konnte, scheint bei 130° zu liegen. Beim Erhitzen für sich oder beim Erwärmen mit Säuren und Alkalien, auch beim Kochen der wässerigen Lösung spaltet sie sich in Kohlensäure und Aceton. Mit Eisenchlorid giebt sie eine violette Färbung. Als Acetonabkömmling verbindet sie sich mit Phenylhydrazin.

C. Scheibler (2) liefs zur Feststellung der Identität seiner aus *Melasse* erhaltenen *Glutaminsäure* mit der von Ritthausen aus Kleberproteïnstoffen und dem *Conglutin* der Lupinen und Mandeln dargestellten, die Säure aus der Melasse, sowie die salzs. Verbindung derselben krystallographisch untersuchen. Die Messungen wurden von K. Oebbeke ausgeführt. Krystallsystem rhombisch sphenoïdisch hemiëdrisch. $a : b : c = 0,6868 : 1 : 0,8548$. Beobachtete Formen : $m = \infty P$ (110), $o = +\frac{P}{2}$ $\varkappa$(111), $\omega = -\frac{P}{2}$ $\varkappa$(1$\bar{1}$1), $c = 0 P$ (001), $b = \infty \breve{P} \infty$ (010), $x = \frac{-2 P 2}{2}$ $\varkappa$(1$\bar{2}$1), $q = \breve{P} \infty$ (011). Winkel : $o : m = 33°31'$, $m : m = 111°2'$. Die Spaltbarkeit ist ziemlich vollkommen nach der Basis. Die Ebene der optischen Axen ist $\infty \breve{P} \infty$ und die Brachydiagonale erste Mittellinie. Ebenso ergeben die Messungen an der salzs. Verbindung der Säure aus Melasse genau dieselben Werthe, wie für dieselbe Verbindung der Glutaminsäure aus *Eiweifsstoffen*,

(1) Ber. 1884, 2542. — (2) Ber. 1884, 1725.

so dafs die Identität beider unzweifelhaft ist. Sodann wurden einigeVersuche über das Drehungsvermögen derSäure angestellt. 1) Eine zweiprocentige Lösung (2 g in 100 ccm) zeigt bei 21° ein spec. Gewicht von 1,007 und eine Drehung von 1,3° rechts im 220 mm Rohr (Soleil-Scheibler'scher Apparat). $[\alpha]_j$ = + 11,6 oder $[\alpha]_D$ = + 10,2. 2) Eine vierprocentige Lösung zeigt bei 23° eine Drehung von + 2,7°, daraus folgt : $[\alpha]_j$ = + 12,0 oder $[\alpha]_D$ = + 10,6. 3) Eine Lösung von 5,03 Volumproc. glutamins. Kalk (4 Volumproc. Säure) hatte bei 20° ein spec. Gewicht von 1,0240 und bei 22° eine Drehung von 1,2° links; für glutamins. Kalk berechnet sich daraus : $[\alpha]_j$ = — 4,2 oder $[\alpha]_D$ = — 3,7; für Glutaminsäure (im Calciumsalz) $[\alpha]_j$ = — 5,3 oder $[\alpha]_D$ = — 4,7. 4) Es wurde untersucht eine Lösung, welche 4 g salzs. Glutaminsäure, entsprechend 3,204 g Säure in 100 ccm enthielt. Dieselbe zeigte bei 19° ein spec. Gewicht von 1,0158 und bei 21° eine Drehung von 5,2°; für $C_5H_9NO_4$ . HCl ist dann : $[\alpha]_j$ = + 23,1° oder $[\alpha]_D$ = + 20,4°; für $C_5H_9NO_4$ $[\alpha]_j$ = + 28,9 oder $[\alpha]_D$ = + 25,5. 5) Eine vier Volumproc. enthaltende Lösung der Säure in Salpetersäure zeigte eine Drehung von 7,6° rechts, was für $[\alpha]_D$ = + 29,9 berechnet. Die Glutaminsäure selbst und deren salzs. Verbindung drehen also rechts, die neutralen Salze drehen links.

M. Conrad und M. Guthzeit (1) vollführten die Synthese des *Dicarboxylglutaconsäureäthers* durch Verkettung von 2 Mol. Dinatriummalonsäureäther mit 1 Mol. Chloroform. Wird ein Gemenge von *Malonsäureäther* (32 g), Natriumäthylat (9,2 g Na in 200 ccm Alkohol) und *Chloroform* (12 g) am Rückflufskühler erhitzt, so scheidet sich aus der vom Chlornatrium getrennten alkoholischen Lösung *Natriumdicarboxylglutaconsäureäther* $C_{15}H_{21}NaO_8$ ab : $2CNa_2(COOC_2H_5)_2 + HCCl_3 = 3 NaCl + (COOC_2H_5)_2CNa{-}CH{=}C(COOC_2H_5)_2$. Der Aether bildet hellgelbe, glänzende Prismen, welche bei 260° schmelzen und in heifsem Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich sind. Seine wässerige Lösung giebt mit Calcium- und Baryumchlorid, Blei- und Zink-

(1) Ann. Chem. **222**, 249.

acetat, Kupfersulfat hellgelbe krystallinische Niederschläge. Ferrosulfat erzeugt eine gelbe, flockige Ausscheidung, Silbernitrat keine Fällung; Eisenchlorid bewirkt eine schön violette Färbung. Die *Calciumverbindung* $(C_{15}H_{21}O_8)_2Ca$ ist in heifsem Wasser schwer löslich. Beim Erwärmen der Natriumverbindung mit verdünnter Salz- oder Essigsäure entsteht *Dicarboxylglutaconsäureäther*, $CH(COOC_2H_5)_2-CH=C(COOC_2H_5)_2$, ein farbloses, in Alkohol und Aether leicht lösliches Oel, welches bei 270 bis 280° unter theilweiser Zersetzung siedet und bei 15° das spec. Gewicht 1,131 hat. Die alkoholische Lösung des Aethers wird durch Natronlauge in die vorherige Natriumverbindung zurückverwandelt. Wird der Aether mit dem gleichen Vol. concentrirter Salzsäure oder mit Natronlauge verseift, so erhält man unter Kohlensäureentwicklung eine mit den Brenzcitronensäuren isomere Säure, die *Glutaconsäure* $CH_2(COOH)-CH=CH(COOH)$: $C_{15}H_{22}O_8 + 4\,H_2O = C_5H_6O_4 + 2\,CO_2 + 4\,C_2H_5OH$. Sie ist eine weifse, prismatisch krystallisirende Masse, die in Alkohol, Aether und Wasser leicht löslich ist und bei 132° schmilzt. Das *Zinksalz* $C_5H_4O_4Zn$, durch Kochen der wässerigen Säurelösung mit Zinkcarbonat gewonnen, ist in heifsem Wasser schwerer löslich als in kaltem; das *Silbersalz* $C_5H_4O_4Ag_2$, durch Fällung des Ammoniaksalzes mit Silberlösung dargestellt, ist weifs, krystallinisch und auch in heifsem Wasser schwer löslich. Bei der Verseifung tritt auch ein bei 284° siedendes, in Alkohol und Aether leicht lösliches Oel auf, welches als *Isaconitsäureäther (Monocarboxylglutaconsäureäther)* $C_{12}H_{18}O_6$ bezeichnet wird. Sein spec. Gewicht bei 20° beträgt 1,0505 gegen Wasser von 15°. Durch die Einwirkung nascirenden Wasserstoffs (aus Natriumamalgam) auf eine verdünnte wässerige Lösung von glutacons. Natrium wurde *Glutarsäure* $C_5H_8O_4$ erhalten. Das *Zinksalz* $C_5H_6O_4Zn$ zeigte alle für dasselbe charakteristischen Eigenschaften. Natriumdicarboxylglutaconsäureäther giebt mit nascirendem Wasserstoff *Dicarboxylglutarsäure* $(COOH)_2CH-CH_2-CH(COOH)_2$, eine weifse, krystallinische Masse. Sie schmilzt bei 167° unter Kohlensäureentwicklung und es hinterbleibt Glutarsäure. Wird die Natriumverbindung mit Jodmethyl und

Alkohol 4 bis 5 Stunden auf 150 bis 160° erhitzt, so entsteht *Methyldicarboxylglutaconsäureäther* $C_{15}H_{21}(CH_3)O_8$, welcher durch alkoholisches Kali verseift *Methylglutaconsäure* $C_5H_5(CH_3)O_4$ liefert. Dieselbe bildet eine weiße, krystallinische Masse, welche in Alkohol, Aether und Wasser leicht löslich ist und bei 137° ohne Zersetzung schmilzt. *Benzyldicarboxylglutaconsäureäther* $C_{15}H_{21}(C_7H_7)O_8$, durch Erhitzen der Natriumverbindung mit Benzylchlorid und Alkohol auf 140 bis 150° erhalten, krystallisirt in glasglänzenden Rechtecken, schmilzt bei 78° und ist in heißem Alkohol, Aether und concentrirter Schwefelsäure leicht löslich, in Wasser dagegen unlöslich. Durch Verseifung des Aethers gelangt man zur *Benzylglutaconsäure* $C_5H_5(C_7H_7)O_4$, welche bei 145° schmilzt. Durch Bleiacetat und Silbernitrat entstehen in der wässerigen Lösung ihres Ammoniaksalzes weiße Fällungen; Kupfersulfat erzeugt einen blaugrünen, Eisenchlorid einen hellgelben Niederschlag. Das *Silbersalz* $C_{12}H_{10}O_4Ag_2$ ist lichtbeständig und in heißem Wasser löslich.

H. B. Hill und C. R. Sanger (1) haben die bromsubstituirten *Brenzschleimsäuren* (2) zum Gegenstande Ihrer Untersuchung gemacht. Gießt man eine alkoholische Lösung von Brenzschleimsäuretetrabromid langsam in überschüssige, starke, alkoholische Natronlauge ein, so erhält man die in Alkohol schwer löslichen Natriumsalze zweier Dibrombrenzschleimsäuren, welche sich durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Calciumsalze von einander scheiden lassen. *β-γ-Dibrombrenzschleimsäure* $C_5H_2Br_2O_3$ vom Schmelzpunkt 192°, aus dem leichter löslichen Calciumsalze dargestellt, ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in heißem und scheidet sich aus der wässerigen Lösung beim Erkalten in kleinen, sternförmig gruppirten Nadeln aus. Sie löst sich leicht in Alkohol oder Aether, ziemlich leicht in kochendem Benzol oder Chloroform, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Heiße verdünnte Salpetersäure (1 : 5) löst sie unter Kohlensäureentwicklung auf und nach dem Ausschütteln der Flüssigkeit mit Aether und Abdestilliren desselben hinter-

(1) Ber. 1884, 1759. — (2) Vgl. JB. f. 1878, 720; f. 1883, 1091 f.

bleibt ein Rückstand, welcher mit kaltem Wasser behandelt *Mucobromsäure* $C_4H_2Br_2O_3$ zurückläfst, während *Dibrommaleïnsäure* in Lösung geht. Letztere wurde in das *Barytumsalz* $C_4Br_2O_4Ba \cdot 2H_2O$ übergeführt und die aus dem Salze gewonnene Säure durch Sublimation in das bei 114 bis 115° schmelzende Anhydrid umgewandelt. Führt man Brom (2 Mol.) langsam durch einen Luftstrom der in Wasser vertheilten Säure zu, so entsteht neben viel unverändert bleibender Säure *Tetrabromfurfuran* $C_4Br_4O$, welches bei 64 bis 65° schmilzt: $C_5H_2Br_2O_3 + 2Br_2 = C_4Br_4O + CO_2 + 2HBr$. *β-δ-Dibrombrenzschleimsäure* $C_5H_2Br_2O_3$ vom Schmelzpunkte 168° läfst sich einfacher direct aus der Brenzschleimsäure gewinnen, wenn man etwas mehr als 2 Mol. Brom auf die trockene Säure einwirken läfst. Das Reactionsproduct, ein dickflüssiges Oel, wird mit kaltem und heifsem Wasser behandelt und die erhaltene Säure in das Calciumsalz übergeführt. Obwohl sich bei der Reaction in bedeutender Menge Dibrommaleïnsäure bildet, so beträgt die Ausbeute doch 50 Proc. der angewandten Brenzschleimsäure. Die Säure ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem leichter löslich und krystallisirt aus einer heifsen wässerigen Lösung in kleinen schiefen Prismen. In Alkohol und Aether ist sie leicht, in kochendem Benzol und Chloroform ziemlich leicht, in Ligroin und Schwefelkohlenstoff schwer löslich. Durch verdünnte Salpetersäure wird die Säure beim Erwärmen leicht oxydirt und in *Monobromfumarsäure* $C_4H_3BrO_4$ (Schmelzpunkt 174 bis 175°) übergeführt. Läfst man 2 Mol. Brom auf 1 Mol. der in Wasser vertheilten Säure einwirken, so bildet sich *Monobrommaleïnsäuredibromid*, $C_5H_2Br_2O_3 + 2Br_2 + H_2O = C_4HBr_3O_2 + CO_2 + 3HBr$. Das Bromid bildet centimeterlange weifse dicke Nadeln, die bei 55° schmelzen. In Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist es sehr leicht löslich, schwerer in kaltem Ligroin. Wird es durch verdünnte Kalilauge zersetzt, so erhält man *Monobrommaleïnsäure* $C_4H_3BrO_4$, welche bei 126 bis 127° schmilzt. Durch Behandeln mit Zinkstaub in ammoniakalischer Lösung liefern beide Dibrombrenzschleimsäuren dasselbe Product, die *β-Monobrombrenzschleimsäure*, welche aus

Wasser umkrystallisirt feine verfilzte, bei 128 bis 129° schmelzende Nadeln bildet. Sie löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser, sehr leicht in Aether und Alkohol, etwas schwerer in Chloroform, Benzol oder Ligroin. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert sie *Monobromfumarsäure* $C_4H_3BrO_4$ (Schmelzpunkt 176 bis 177°). — Die bei 183 bis 184° schmelzende *δ-Monobrombrenzschleimsäure* (1) verbindet sich leicht mit Brom und bildet ein bei 170° unter Zersetzung schmelzendes Additionsproduct, welches mit alkoholischer Kalilauge behandelt *Tribrombrenzschleimsäure* $C_5HBr_3O_3$ liefert. Aus einer heifs gesättigten wässerigen Lösung scheidet sie sich in kleinen, sternförmig gruppirten, bei 218 bis 219° schmelzenden Nadeln ab, welche in Aether und Alkohol leicht, in Benzol und Chloroform mäfsig löslich, in Ligroin oder Schwefelkohlenstoff fast unlöslich sind. Von verdünnter Salpetersäure (1 : 2) wird sie beim Kochen zu Dibrommaleïnsäure oxydirt. Durch die Einwirkung von Bromwasser auf die Säure erhält man Tetrabromfurfuran: $C_5HBr_3O_3 + Br_2 = C_4Br_4O + CO_2 + HBr$.

F. Canzoneri und V. Oliveri (2) wiederholten die Versuche von R. Schiff und G. Tassinari (3), welche durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf *Dibrombrenzschleimsäure* zwei isomere Monobrombrenzschleimsäuren mit den Schmelzpunkten 156 und 180° erhielten, und kamen zu ganz verschiedenen Resultaten. Bei der Reaction von Brom auf Brenzschleimsäure bildet sich immer aufser dem Dibromid noch eine gewisse Quantität Tetrabromid der genannten Säure, so dafs nach der darauf folgenden Einwirkung des alkoholischen Kalis eine Mono- resp. Dibrombrenzschleimsäure erhalten wird. Die beste Methode die beiden Säuren zu trennen besteht in der Darstellung der Baryumsalze, welche sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser unterscheiden. Die *Monobrombrenzschleimsäure* $C_5H_3BrO_3$ krystallisirt aus Wasser in glimmerähnlichen Blättchen, aus Benzol in klinorhombischen Prismen. Sie schmilzt bei 185 bis 186°, ist löslich in Alkohol und Aether, noch leichter in Wasser und ist

(1) JB. f. 1878, 720; f. 1883, 1091. — (2) Gazz. chim. ital. 14, 178. — (3) JB. f. 1878, 719 f.

wahrscheinlich identisch mit jener Säure von Schiff und Tassinari, welche den Schmelzpunkt 180° zeigte. Das *Baryumsalz* $(C_5H_2BrO_3)_2Ba . 2^1/_2 H_2O$ wird bereitet durch Auflösen der Säure in Barytwasser und stellt vierseitige Schüppchen von glimmerähnlichem Glanze dar, welche bei 110° ihr Wasser verlieren. Das *Silbersalz* $C_5H_2BrO_3Ag$, durch Fällen einer ammoniakalischen Lösung der Säure mit Silbernitrat erhalten, bildet amorphe, wasserfreie Concretionen, welche sich am Lichte röthlich färben. *Dibrombrenzschleimsäure* $C_5H_2Br_2O_3$ (1) krystallisirt aus Benzol in hexagonalen, seideglänzenden Blättchen, welche bei 191 bis 192° schmelzen und sehr leicht löslich in Aether und Alkohol, löslich in Benzol und wenig löslich in Wasser sind. Das *Baryumsalz* $(C_5HBr_2O_3)_2Ba . 3 H_2O$ krystallisirt in langen, prismatischen, seideglänzenden Nadeln und ist wenig löslich in kaltem Wasser. Das *Silbersalz* $C_5HBr_2O_3Ag$ ist ein weißes, amorphes, an der Luft veränderliches Pulver. Bei der trockenen Destillation der Ammoniaksalze der Mono- und Dibrombrenzschleimsäure im Ammoniakstrome geht in beiden Fällen eine Brom und Stickstoff enthaltende Flüssigkeit über, welche zu einer krystallinischen Masse erstarrte.

G. L. Ciamician und P. Silber (2) haben Beiträge zur Kenntniß der *α-Carbopyrrolsäure* geliefert. 1) Zur Darstellung dieser Säure wurden 2 g Pyrrol mit 8 g kohlensaurem Ammoniak und 10 g Wasser 6 bis 10 Stunden auf 130 bis 140° erhitzt. Man verjagt dann das überschüssige Ammoniumcarbonat und Pyrrol, versetzt die zurückbleibende Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure und schüttelt mehrere Male mit Aether aus. Nach dem Verdunsten des ätherischen Auszuges erhält man eine krystallinische Masse, die aus Alkohol umkrystallisirt wird. Die Ausbeute beträgt 38 Proc. des angewandten Pyrrols. Die Säure schmilzt bei 192° unter Zerfall in Kohlensäure und Pyrrol. 2) Von den Salzen und Aethern der Säure wurden dargestellt: das *Calciumsalz* $(C_5H_4NO_2)_2Ca$ durch Versetzen einer wässerigen,

(1) Siehe diesen JB. S. 1147. — (2) Ber. 1884, 1150; Gazz. chim. ital. 14, 54, 162.

kochenden Lösung der Säure mit Kalkmilch. Es bildet kleine weifse Schüppchen, welche sich in Wasser schwer lösen. Bei der Destillation des Salzes erhält man nur Pyrrol. Das *Silbersalz* $C_5H_4NO_2Ag$ fällt in Gestalt eines weifsen Pulvers beim Versetzen einer wässerigen Barytsalzlösung mit Silbernitrat. Aus verdünnten Lösungen krystallisiren kleine Nadeln. Der aus dem Silbersalze mit Hülfe von Jodmethyl dargestellte *Methyläther* $C_5H_4NO_2-CH_3$ krystallisirt in langen Nadeln oder abgeflachten Prismen, welche bei 73° schmelzen und leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger löslich in Petroleumäther und Wasser sind. Der *Aethyläther* $C_5H_4NO_2-C_2H_5$ ist ein dickflüssiger Syrup, der über Schwefelsäure nicht erstarrt, aber bei der Berührung sogleich fest wird. Er schmilzt bei 39°, siedet bei 230 bis 232° und ist sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Petroleumäther und Benzol, sehr wenig löslich in Wasser. 3) Läfst man Bromdampf auf eine wässerige heifse Lösung des Methyläthers einwirken, so erhält man *Tribrom-α-carbopyrrolsäuremethyläther*, $C_4HBr_3N-COOCH_3$. Derselbe schmilzt bei 209 bis 210°, ist fast ganz unlöslich in Wasser, wenig löslich in Petroleumäther and Benzol, leicht in Aether und heifsem Alkohol und fällt aus letzterem Lösungsmittel nach dem Erkalten in langen feinen Nadeln aus. Durch Verseifung des Aethers wird die *Tribrom-α-carbopyrrolsäure* $C_5H_2Br_3NO_2$ in langen Nadeln erhalten. Auf 140 bis 150° erhitzt zersetzt sie sich völlig ohne zu schmelzen; die Säure ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Aceton, unlöslich in Petroleumäther. 4) *Acetylchlorid* reagirt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf in viel Ligroin suspendirtes carbopyrrols. Silber (10 g Salz in circa 500 g Petroleumäther) und die Reaction wird vervollständigt durch Erhitzen auf dem Wasserbade. Nach dem Verdunsten der filtrirten Lösung und Umkrystallisiren des Rückstandes aus heifsem Ligroin erhält man die neue *Verbindung* $C_7H_7NO_3$ in Gestalt von farblosen, bei 75° schmelzenden Schüppchen. Beim Kochen mit Wasser zerfällt sie in Essigsäure und Carbopyrrolsäure, beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Essigsäure und Pyrocoll. Es wird ihr die Formel $(C_4H_3NH)$ $CO-O-COCH_3$ für wahrscheinlich gegeben, da der Imidwasser-

stoff sich nicht durch die Acetylgruppe substituiren läfst, wenn im Tetrolringe schon eine Acetyl- oder Carboxylgruppe enthalten ist. 5) Wird überschüssiges Essigsäureanhydrid mit Carbopyrrolsäuremethyläther während 6 Stunden auf 250 bis 260° erhitzt, so bekommt man lange glänzende Nadeln des *Pseudoacetyl-α-carbopyrrolsäure-Methyläthers* $COCH_3-C_4H_2NH-COOCH_3$, so genannt, weil die Verbindung noch ein durch Silber ersetzbares Wasserstoffatom besitzt. Ausbeute 30 bis 40 Proc. des angewandten Aethers. Der Körper schmilzt bei 113°, ist leicht löslich in Alkohol, Aether und heifsem Wasser, aus welchem Lösungsmittel er beim Abkühlen in langen, um einen Punkt gruppirten Nadeln herausfällt. Die *Silberverbindung* $C_8H_8NO_3Ag$ erhält man beim Versetzen einer wässerigen Lösung des Aethers mit Silbernitrat als weifse Fällung. Verseift man den Aether, so gelangt man zur *Pseudoacetyl-α-carbopyrrolsäure* $C_7H_7NO_3$. Sie bildet kleine glasglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 186°, ist löslich in Wasser, Aether, Alkohol und Aceton, wenig löslich in siedendem Benzol und Toluol, unlöslich in Petroleumäther. Gelinde erhitzt sublimirt sie nach dem Schmelzen, rasch erhitzt zersetzt sie sich. Eisenchlorid giebt eine gelbbraune Fällung. Das *Silbersalz* $C_7H_6NO_3Ag$ ist ein weifses, wenig lösliches Pulver. Das *Bleisalz* erhält man in Form glänzender Nadeln. Das *Calciumsalz* $(C_7H_6NO_3)_2Ca \cdot 7\,H_2O$, durch Sättigen einer wässerigen Säurelösung mit Kalkmilch dargestellt, krystallisirt in grofsen, luftbeständigen Prismen, die ihr Krystallwasser über Schwefelsäure verlieren. Die krystallographische Bestimmung wurde von La Valle ausgeführt. Krystallsystem triklin. $a : b : c = 1{,}55785 : ? : 1$; $\alpha = 78^\circ 56'$, $\beta = 59^\circ 35'$, $\gamma = 98^\circ 10'$, $\xi = 107^\circ 59'$, $\eta = 123^\circ 18'$, $\zeta = 73^\circ 36'$. Formen: (100), (001), (010), ($\bar{1}$01), ($\bar{5}$04).

Dieselben (1) haben auch eine neue Bildungsweise der *α-Carbopyrrolsäure* durch Einführung der Carboxylgruppe in das *Pyrrol* mittelst Tetrachlorkohlenstoff und Kalihydrat angegeben:

$$C_4H_5N + CCl_4 + 5\,KOH = 4\,KCl + 3\,H_2O + C_4H_4NCOOK.$$

(1) Ber. 1884, 1437; Gazz. chim. ital. 14, 264.

5 g Pyrrol, 15 g Tetrachlorkohlenstoff, gelöst in circa 200 ccm Alkohol, und 25 g Kalihydrat, gelöst in wenig Wasser, wurden während 24 Stunden in einer hermetisch verschlossenen Flasche im Wasserbade erhitzt. Der Flascheninhalt wurde abgedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und von unlöslichem Harz abfiltrirt. Wird dann das Filtrat angesäuert und mit Aether wiederholt ausgezogen, so hinterbleibt beim Verdunsten des letzteren ein fester krystallinischer Rückstand. Derselbe wurde in kochendem Wasser gelöst und mit Bleiacetat versetzt, wodurch eine geringe Fällung sich bildete. Das Filtrat wurde durch Schwefelwasserstoff zersetzt und dann mit Aether behandelt. Der ätherische Auszug hinterläfst die Säure als krystallinischen Rückstand. Die Uebereinstimmung derselben mit der α-Carbopyrrolsäure wurde durch die Ueberführung in den Methyläther, welcher alle Eigenschaften des α-Carbopyrrolsäuremethyläthers besafs, erwiesen. Bei der Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Pyrrolkalium erhält man Chlorpyridin, von Kohlensäure auf Pyrrolkalium eine Säure, welche völlig übereinstimmt mit der Schwanert'schen Carbopyrrolsäure. Zur praktischen *Darstellung* von α-Carbopyrrolsäure kann jedoch nur die Reaction des Pyrrols gegen kohlens. Ammoniak dienen.

H. v. Pechmann (1) ist bei dem Versuche, den bei der Spaltung der *Aepfelsäure* auftretenden Halbaldehyd der Malonsäure zu isoliren, zur *Cumalinsäure*, $C_6H_4O_4$, gelangt : $2\,CHO-CH_2-COOH = 2\,H_2O + C_6H_4O_4$. Erhitzt man Aepfelsäure mit concentrirter Schwefelsäure oder Chlorzink bis zum Aufhören der Kohlensäureentwickelung und versetzt nach dem Erkalten mit nicht zu viel Wasser, so scheidet sich die neue Verbindung aus. Dieselbe bildet kleine farblose Prismen, welche bei 205 bis 207° unter Zersetzung schmelzen, theilweise unzersetzt sublimiren. Sie ist schwer löslich in kaltem, leichter in heifsem Wasser. Von Alkohol und Eisessig wird sie leicht, von Aether schwierig aufgenommen. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung in der Hitze. Die

(1) Ber. 1884, 936; vgl. v. Pechmann, diesen JB.: aromatische Säuren.

Säure treibt aus Carbonaten schon in der Kälte Kohlensäure aus und verwandelt sich durch Behandlung mit Alkalien in eine Säure, welche eine braunrothe Eisenreaction zeigt und beim Erwärmen ihrer alkalischen Lösung unter Kohlensäureabspaltung ein nach Crotonaldehyd riechendes Product liefert. Das Endproduct der Oxydation ist Fumarsäure. Der *Methyläther*, $C_5H_3O_2$–$COOCH_3$, krystallisirt aus Aether in farblosen Blättchen, aus heifsem Wasser in langen gefiederten Nadeln. Er schmilzt bei 74° und siedet unzersetzt bei 260°. Eine Dampfdichtebestimmung bestätigte die Molekulargröfse des Aethers.

H. v. Pechmann und W. Welsh (1) beschreiben die Bildung von *Pyridinderivaten* aus der *Cumalinsäure* und zeigen, dafs letztere mit der Chelidon- und Mekonsäure viele Analogien, theils in ihrer Zusammensetzung, theils in ihren Eigenschaften besitzt. Auf diesen Uebergang der Aepfelsäure in Pyridinderivate, besonders Abkömmlinge der Nicotinsäure, und das stets gleichzeitige Auftreten der Chelidon- und Mekonsäure mit den einfachen Pflanzensäuren und Alkaloïden hinweisend, glauben Sie, dafs ein ähnlicher Vorgang beim Bildungsprocesse der *Alkaloïde* im Organismus der Pflanzen stattfindet. Läfst man Ammoniak oder kohlens. Ammoniak auf Cumalinsäure oder besser deren Methyläther einwirken, so erhält man eine *Oxypyridincarbonsäure*, nämlich die *1-4-Oxynicotinsäure* $C_5H_3N{=}(COOH_{[4]}, OH_{[1]})$: $C_5H_3O_2(COOH) + NH_3 = H_2O + C_6H_5NO_3$. Fein zerriebener *Cumalinsäure-Methyläther* (1 Thl.) wird allmählich in kalt gehaltenes 15 procentiges Ammoniak eingetragen und nach erfolgter Lösung mit 6 Thln. Natronlauge (1 : 5) ungefähr 5 Minuten gekocht. Aus der erkalteten Lösung scheidet concentrirte Salzsäure die Säure in Form eines schweren farblosen Krystallpulvers ab, welches durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt wird. Die Säure schmilzt bei 303° unter Bräunung und Gasentwickelung, sublimirt aber beim vorsichtigen Erhitzen unzersetzt. Sie ist in kochendem Wasser schwer löslich, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol fast unlöslich. Ihre wässerige

(1) Ber. 1884, 2384.

Lösung giebt mit Metallsalzen in der Kälte keine Niederschläge. Das Bleisalz bildet weiße Nadeln, das blaßgrüne *Kupfersalz* scheidet sich beim Kochen mit Kupferacetat ab. Beim Erhitzen mit Zinkstaub entsteht Pyridin. Bei der Erhitzung über ihren Schmelzpunkt, Destillation ihres Silbersalzes oder auch bei der Einwirkung von Salzsäure bei 200°, spaltet sich die Säure in Kohlensäure und *Oxypyridin*. Letzteres giebt mit Eisenchlorid eine gelbrothe Färbung, mit Bromwasser ein in Nadeln krystallisirendes, bei 206° schmelzendes *Bromderivat*. *Chlornicotinsäure*, $C_5H_3N=(Cl_{[1]}, COOH_{[4]})$, entsteht, wenn Oxynicotinsäure mit Phosphoroxychlorid benetzt und allmählich mit 3 Mol. Chlorphosphor auf 120 bis 130° erwärmt wird. Aus heißem Wasser krystallisirt die Säure in glänzenden Blättern. Sie schmilzt bei 199° unter Zersetzung und sublimirt beim vorsichtigen Erhitzen. Sie ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Eisessig, schwer in Chloroform und Benzol. Die wässerige Lösung giebt mit Kupferacetat einen blaßgrünen Niederschlag. Durch Reduction der Chlornicotinsäure mit Zinn und Salzsäure erhält man *Nicotinsäure* (1), feine Nadeln vom Schmelzpunkt 229°. Bringt man *Cumalinsäure-Methyläther* in alkoholischer oder verdünnter essigs. Lösung mit Anilin zusammen, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei gelber Krystalle. Der neue Körper, der *Cumalanilidsäure-Monomethyläther*, $C_4H_3\equiv(-CO_2CH_3, -CO_2H, -NHC_6H_5)$, schmilzt bei 140°. Er ist leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Aether, unlöslich in Wasser. Die Substanz zeigt die Eigenschaften einer Säure. Beim Kochen mit Alkohol geht sie in einen farblosen krystallinischen Körper über, der in Alkalien unlöslich ist. Kocht man den Aether mit mäßig concentrirter Natronlauge, so entsteht *Phenoxynicotinsäure*, $C_{12}H_9NO_3$. $C_4H_3\equiv(-CO_2CH_3, -CO_2H, -NHC_6H_5) = H_2O +$ $C_4H_3\equiv(-CO_2CH_3, -COC_6H_5, =N) = C_5H_3N=(CO_2H, OC_6H_5) +$ $CH_4O$. Die Säure bildet glänzende weiße Nadeln, welche bei 275 bis 280° schmelzen und in heißem Wasser, Alkohol und Eisessig löslich, dagegen in Aether, Chloroform und Benzol fast

(1) JB. f. 1883, 749, 1328.

unlöslich sind. Beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt sie in Form von voluminösen Nadeln, die wie Baumwolle aussehen. Durch Kochen der wässerigen Lösung mit Kupferacetat erhält man einen schwer löslichen Niederschlag. — *Methoxynicotinsäure*, $C_7H_7NO_3 . H_2O$, kann sowohl durch Methylirung der Oxynicotinsäure, als auch durch Condensation von Methylamin mit der *Cumalinsäure* gewonnen werden : $C_5H_3O_2{-}CO_2H + NH_2CH_3 = H_2O + C_5H_3N(OCH_3, COOH)$. Cumalinsäuremethyläther wird unter Abkühlung in 4 Thle. 15 procentiger Methylaminlösung eingetragen und dann sogleich mit 5 Thln. Natronlauge (1 : 5) gekocht. Die aus Wasser umkrystallisirte Verbindung, flache atlasglänzende Nadeln, verliert bei 100° ihr Krystallwasser. Sie schmilzt bei 237 bis 238°, ist in kaltem Wasser fast unlöslich, dagegen reichlich in kochendem. Ferner ist die Säure löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, unlöslich in Chloroform und Benzol. Bei der Einwirkung von primären Aminen auf Cumalinsäure werden also die sauren Aether der Oxynicotinsäure gebildet, jedoch können in einzelnen Fällen Additionsproducte auftreten, welche als Derivate der *Cumalaminsäure* $C_4H_5{=}[(COOH)_2, NH_2]$ betrachtet werden können und welche durch Wasserabspaltung glatt in Oxypyridincarbonsäuren übergehen. In noch viel höherem Grade zeigen die Aether der *Bromcumalinsäure* $C_5H_2BrO_2{-}COOH$ (1) die Neigung, sich mit Ammoniak und primären Basen zu Pyridinderivaten zu verbinden, indem dieselben sich direct in die Aether einer Bromoxypyridincarbonsäure verwandeln. Zur Darstellung der Bromcumalinsäure erwärmt man eine mit Jod versetzte Mischung von 10 Thln. fein gepulverter Cumalinsäure, 30 Thln. Eisessig und 12 Thln. Brom auf dem Wasserbade. Aus dem Reactionsproduct scheiden sich Krystallkrusten ab, welche aus Aether und heifsem Wasser umkrystallisirt farblose glänzende Nadeln ergeben. Die Säure schmilzt bei 176°, ist in kleinen Portionen fast unzersetzt destillirbar, leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, Chloroform, schwer löslich in Benzol und nicht löslich in Ligroin. Die

(1) H. v. Pechmann, Ber. 1884, 2396.

wässerige Lösung zersetzt sich beim Kochen unter Kohlensäureentwickelung. Durch Alkalien wird sie in eine andere, gelbe Salze bildende Säure umgewandelt. Durch Einleiten von Ammoniak in die ätherische oder alkoholische Lösung fällt ein krystallinisches Salz aus, welches mit Silbernitrat, Bleiacetat und Mercuronitrat krystallinische Niederschläge giebt. *Bromcumalinsäure-Methyläther*, $C_5H_2BrO_2-COOCH_3$, erhält man in prismatischen Nadeln, welche bei 134° schmelzen und unzersetzt destilliren. Der Aether ist nicht löslich in Wasser, schwer in Aether, leicht in Alkohol und Benzol. Durch die Einwirkung von Alkalien und kohlens. Alkalien geht er in Lösung unter Bildung einer neuen Säure, deren Salze gelb gefärbt sind. Trägt man den fein gepulverten Methyläther allmählich in concentrirtes Ammoniak (2 Thle.) ein, so gelangt man zum *Bromoxynicotinsäure-Methyläther*, $C_5H_2BrO_2-COOCH_3 + NH_3 = C_5H_2NBr=(OH_{[1]}, COOCH_{3[4]}) + H_2O$. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol bildet er asbestartig glänzendeNadeln, welche bei 221 bis 222° schmelzen. Der Aether ist unlöslich in kalten Lösungsmitteln; in der Hitze wird er von Wasser, Alkohol und Eisessig aufgenommen. Durch Verseifung dieses Aethers erhält man die *Bromoxynicotinsäure*, $C_5H_2NBr=(OH, COOH)$. Sie schmilzt bei 296° und ist fast unlöslich in Aether, Alkohol und Eisessig, schwer löslich in kochendem Wasser. Sie krystallisirt in langen dünnen Nadeln, die beim Kochen mit einer zu ihrer Lösung ungenügenden Menge Wasser in stark lichtbrechende rhombische Täfelchen übergehen. *Bromphenoxynicotinsäure-Methyläther*, $C_5H_2NBr=(OC_6H_5, COOCH_3)$, wird bei der Einwirkung von Anilin auf Bromcumalinsäureäther ohne Auftreten eines Zwischenproducts erhalten. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet die Verbindung weifse, stark glänzende Nadeln, welche bei 183,5° schmelzen und unzersetzt destilliren. Der Aether ist löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien und besitzt einen an faules Obst erinnernden Geruch. Durch Erwärmen mit Natronlauge und Alkohol wird er zu *Bromphenoxynicotinsäure* verseift.

C. Liebermann und S. Kleemann (1) stellten die Identität der bei Reduction des *Saccharins* (2) mit Jodwasserstoff erhaltenen *Capronsäure* mit der *Methylpropylessigsäure* (aus Acetessigester dargestellt) fest. Acetessigester wird methylirt und dann mit den molekularen Mengen Normalpropyljodür und Natriumalkoholat 6 Stunden am Rückflufskühler erhitzt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde der Rückstand in Wasser gegossen, worauf sich ein gelbbraunes Oel abschied, welches bei 210 bis 216° überging. Durch Fractioniren wird *Methylnormalpropylacetessigester* $C_{10}H_{18}O_3$ als eine bei 214° siedende, farblose Flüssigkeit vom spec. Gewicht 0,9585 bei 15° erhalten. Die Ausbeute an Oel betrug 75 Proc. des angewandten Methylacetessigesters. Wird der Ester verseift (10 Thle. Ester, 20 Thle. Kali, 3 Thle. Wasser und 3 Thle. Alkohol), das Reactionsproduct zur Entfernung von unverändertem Ester mit Aether ausgezogen, dann mit Schwefelsäure neutralisirt, so scheidet sich die rohe Methylpropylessigsäure als braunes Oel ab. Dieselbe siedet bei 193 bis 194° und hat bei 15° spec. Gewicht = 0,9286, bei 25° 0,9217 (3). Sie zeigt im polarisirten Lichte keine Ablenkung. Das *Silbersalz* $C_6H_{11}O_2Ag$ bildet einen weifsen käsigen, lichtbeständigen Niederschlag, oder glänzende weifse Nadeln. Das *Bleisalz*, zuweilen krystallisirt, meist als ein Oel erhalten, wird durch Kochen der Säure mit Bleicarbonat und Extrahiren des Rückstandes mit Alkohol dargestellt. Es erscheint sowohl in den von Liebermann und Scheibler (2) beobachteten rhombischen Tafeln, als auch in Krystallnadeln, wie sie Saytzeff (3) schildert. Die Krystalle zeigten den Schmelzpunkt 43°. Das *Zinksalz* scheidet sich in Oeltröpfchen aus, die bald zu Krystallwarzen erstarren und deren Schmelzpunkt bei 72° lag. Das *Calciumsalz*, $C_6H_{10}O_2Ca \cdot 2^1/_2 H_2O$, krystallisirt in strahligen seideglänzenden Nadeln. Dasselbe Verhalten zeigt das Calciumsalz der aus Saccharin gewonnenen Methylpropylessigsäure und ebenso stimmen die Reactionen der in Ammoniak gelösten

(1) Ber. 1884, 918. — (2) JB. f. 1883, 1364. — (3) Das spec. Gewicht der aus Saccharin erhaltenen Säure ist bei 25° 0,9281, derjenigen von Saytzeff (JB. f. 1878, 728 f.) 0,9227.

Säure gegen Kupfer-, Quecksilber- und Eisenlösung mit den Angaben Saytzeff's überein.

W. Dieterle und C. Hell (1) brachten eine ausführliche Mittheilung über die *Adipinsäure*. Zur Gewinnung derselben dienen die bei der Oxydation des *Ricinusöls* und anderer *Fette* mittelst Salpetersäure erhaltenen syrupförmigen Mutterlaugen, sowie die nach langem Stehen daraus abgeschiedenen Krystalle. Die Isolirung der Adipinsäure gelang (unter Berücksichtigung ihrer Eigenschaft in Aether schwerer, dagegen in Wasser viel leichter löslich zu sein, als die Korksäure) durch successives Behandeln der geschmolzenen Säure mit Aether und Umkrystallisiren des vom Aether nicht gelösten Theiles aus Wasser. Die vollständige Reinigung wird erzielt durch Umkrystallisation aus starker Salpetersäure oder durch Ueberführung der Säure in ihre Salze und Wiederabscheidung derselben. Die reine *Adipinsäure* $C_6H_{10}O_4$ krystallisirt aus heißem Wasser in feinen Nadeln, aus concentrirter Lösung in breiten Blättchen oder Tafeln, welche zwischen 148 und 149° schmelzen. Sie bildet übersättigte Lösungen, destillirt ohne Zersetzung und wird von Brom erst oberhalb 150° angegriffen, bei Gegenwart einer kleinen Menge amorphen Phosphors schon bei 100°. Von Salzen der Adipinsäure wurden beschrieben : das *Kaliumsalz* $C_6H_8O_4K_2$ krystallisirt in grobkörnigen Aggregaten, das *Natriumsalz* $C_6H_8O_4Na_2 . {}^1/_2 H_2O$ scheidet sich in perlmutterglänzenden Blättchen aus. Das neutrale *Ammoniumsalz* $C_6H_8O_4(NH_4)_2$ krystallisirt in diamantglänzenden Blättchen, welche bei 100° die Hälfte des Ammoniaks verlieren und in das *saure Salz* $C_6H_9O_4(NH_4)$ übergehen. Beim Erhitzen auf 120 bis 150° geht alles Ammoniak fort und die Säure bleibt zurück. Das *Baryumsalz* $C_6H_8O_4Ba$ bildet undeutliche Krystallkrusten, das *Strontiumsalz* $C_6H_8O_4Sr . {}^1/_2 H_2O$ eine weiße lockere Masse oder große prismatische Krystalle. Das *Calciumsalz* $C_6H_8O_4Ca . H_2O$ ist eine lockere Krystallmasse, das *Magnesiumsalz* $C_6H_8O_4Mg . 4 H_2O$ bildet eine grobkörnige krystallinische Masse oder auch Prismen.

(1) Ber. 1884, 2221.

Das Aluminium- und Eisenoxydsalz sind voluminöse, fast unlösliche Niederschläge. Das *Manganoxydulsalz* $C_6H_8O_4Mn$ entsteht als ein weifser, schwach röthlich gefärbter Niederschlag beim Vermischen einer concentrirten Lösung des Natriumsalzes mit Manganchlorür. Das in der Siedehitze ausgefällte Salz enthält 1 Mol., das bei gelinder Wärme sich ausscheidende grobkrystallinische Salz 2 Mol. Krystallwasser. Das *Nickelsalz* $C_6H_8O_4Ni . 4 H_2O$ wird durch Fällung einer concentrirten Lösung des Natriumsalzes mit Nickelsulfat in undeutlichen, apfelgrünen Krystallblättchen erhalten. Wird es auf 100° erhitzt, so entweichen 3 Mol. Wasser, das letzte Mol. jedoch erst bei 130 bis 140°. Das *Kobaltsalz* $C_6H_8O_4Co . 4 H_2O$, analog dargestellt, bildet grofse blafsrothe prismatische Krystalle. Das bei 110° getrocknete Salz besitzt intensiv blauviolette Farbe; durch Aufnahme von 2 Mol. Wasser wird es purpurroth. Das *Zinksalz* $C_6H_8O_4Zn . 2 H_2O$ fällt sofort beim Erhitzen einer Lösung von adipins. Alkali mit Zinksulfat als grobkrystallinischer Niederschlag. Das *Cadmiumsalz* $C_6H_8O_4Cd . 2 H_2O$ bildet sich auf dieselbe Weise. Das *Kupfersalz* $C_6H_8O_4Cu . H_2O$ ist ein blaugrüner, voluminöser Niederschlag. Beim längeren Stehen unter Wasser nimmt es noch 1 Mol. Wasser auf und verwandelt sich in tief blau gefärbte Kryställchen oder ein hellblaues Krystallpulver. Das *Bleisalz* $C_6H_8O_4Pb$ fällt als weifser, pulveriger, wasserfreier Niederschlag beim Vermischen der Lösung von adipins. Alkali mit Bleiacetat aus. Das *Quecksilberoxydsalz* $C_6H_8O_4Hg$ ist ein weifser, grobkrystallinischer, das *Silbersalz* $C_6H_8O_4Ag_2$ ein weifser, lichtbeständiger Niederschlag. Es zeigt sich, dafs die Salze der Adipinsäure hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, ihres Krystallwassergehaltes und auch ihrer Löslichkeitsverhältnisse mit den Salzen der Korksäure die gröfste Aehnlichkeit besitzen.

Nach K. Haushofer (1) bildet die *Monoallylmalonsäure* $CH(C_3H_5)(COOH)_2$ kleine rhomboëderähnliche, glänzende Kry-

(1) Zeitschr. Kryst. 9, 534.

stalle. System asymmetrisch. Winkel p : n = 134°2′, p : c = 65°21′, n : c = 82°58′.

Nach A. Reychler (1) wird *Hexaammoniaksilbercitrat* $C_6H_5O_7Ag_3(NH_3)_6$ durch Auflösen des Silbercitrates in wässerigem Ammoniak und Fällen dieser Lösung mit Alkohol als ein dicker zäher Syrup erhalten, welcher mit Alkohol gewaschen und in Wasser gelöst eine Flüssigkeit liefert, die auf 1 Mol. Silbercitrat 6 Mol. Ammoniak enthält.

A. Behrmann und A. W. Hofmann (2) legten in ausführlicher Abhandlung Ihre (3) Versuche über die *Amide der Citronensäure* und deren Umwandlung in *Pyridinverbindungen* nieder. *Citrotriamid* $C_6H_5O_4(NH_2)_3$ wurde durch Uebergiefsen von Citronensäuremethyläther (1 Thl.) mit starkem wässerigem Ammoniak (4 bis 5 Thln.) von 0,88 spec. Gewicht erhalten. Die Ausbeute beträgt 50 bis 60 Proc. der theoretischen. Bei Anwendung von alkoholischem Ammoniak erfolgt die Amidbildung viel langsamer und die Ausbeute ist eine geringere. Citramid ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht löslich. Von Alkohol, Aether und den übrigen neutralen Lösungsmitteln wird es nicht aufgenommen. Beim Erhitzen auf 200° fängt es an sich stark zu bräunen und ist bei 210 bis 215° zu einer schwarzen Flüssigkeit geschmolzen. Wird die Mutterlauge des Amids mit Salpetersäure angesäuert und mit viel Alkohol und etwas Aether versetzt, so fallen Krystalle der *Citrodiaminsäure* $C_6H_5O_4(NH_2)_2OH$ aus. Dieselbe bildet luftbeständige weifse Blättchen, welche bei 158° schmelzen und in Wasser leicht, in Alkohol und Aether dagegen nicht löslich sind. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Silbernitrat einen krystallinischen Niederschlag des *Silbersalzes* $C_6H_5O_4(NH_2)_2(OAg)$. *Citromonoaminsäure* $C_6H_5O_4(NH_2)(OH)_2$ konnte aus der Mutterlauge des Citramids in Gestalt ihres *Silbersalzes* $C_6H_7NO_6Ag_2$ isolirt werden. Wird dasselbe durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so erhält man zerfliefsliche Krystalle der Säure, welche wenig löslich in Al-

(1) Ber. 1884, 2263. — (2) Ber. 1884, 2681; Berl. Acad. Ber. 1884, 1081. — (3) Siehe die Untersuchungen von Hofmann: JB. f. 1881, 662 ff.; f. 1882, 469 ff., 802 bis 807.

kohol, unlöslich in Aether und Ligroin sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 138°. *Citrazinsäure* $C_6H_5NO_4$ wird erhalten, wenn man Citramid oder die beiden Citraminsäuren mit dem vierfachen Gewichte Schwefelsäure von 70 bis 75 Proc. auf etwa 130° erwärmt und die erkaltete Lösung in das zwei- bis dreifache Gewicht kalten Wassers giefst: $C_6H_{11}N_3O_4 = C_6H_5NO_4 + 2\,NH_3$. Die Säure ist selbst in siedendem Wasser sehr wenig löslich und unlöslich in allen neutralen Lösungsmitteln. Siedende concentrirte Salzsäure löst auch nur wenig davon auf und beim Erkalten der Lösung fällt sie krystallinisch in mikroskopischen Platten aus. Von alkalischen Flüssigkeiten wird sie sehr leicht aufgenommen und diese Lösungen färben sich an der Luft schnell blau, was besonders auffallend bei der ammoniakalischen Lösung hervortritt. Wirft man ein wenig von der Säure in eine heifse neutrale Lösung von Kalium- oder Natriumnitrit, so färbt sich die Flüssigkeit augenblicklich tief blau. Die Säure verkohlt bei 300° ohne zu schmelzen. Selbst beim Schmelzen mit Alkali tritt kein Ammoniak auf, wohl wurde die Bildung von Cyankalium und Oxalsäure wahrgenommen. Das *Baryum-* und *Calciumsalz* $C_6H_3NO_4\overset{II}{M}$ sind schwer lösliche weifse Niederschläge, welche aus warmen verdünnten Lösungen in nadelförmigen Krystallen erhalten werden. Der *Methyläther* $C_6H_4(CH_3)NO_4$ bildet glänzende Blättchen, welche über 220° erhitzt unter Bräunung schmelzen, während ein Theil unzersetzt sublimirt. Die Verbindung ist wenig löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Der *Aethyläther* $C_6H_4(C_2H_5)NO_4$ wird wie die obige Verbindung erhalten, wenn man die Säure in Aethyl- resp. Methylalkohol suspendirt und Salzsäuregas einleitet. Die beiden Alkylverbindungen besitzen noch saure Eigenschaften; sie lösen sich in Ammoniak mit gelber Farbe und werden durch Säuren wieder ausgefällt. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Metallsalzen Niederschläge, welche nach den Formeln $C_6H_3(CH_3)\overset{I}{M}NO_4$ und $C_6H_3(C_2H_5)\overset{I}{M}NO_4$ zusammengesetzt scheinen. Das *Acetylderivat* $C_6H_3(C_2H_3O)_2NO_4$ entsteht schon beim Auflösen der Citrazinsäure in kochendem Essigsäureanhydrid und

scheidet sich beim Erkalten der Lösung krystallinisch aus. Wird die Citrazinsäure mit Zinn und Salzsäure gekocht, so geht sie in *Tricarballylsäure* (1) vom Schmelzpunkt 158° über; $C_6H_5NO_4 + 2H_2O + H_2 = C_6H_8O_6 + NH_3$. Erhitzt man 1 Thl. Citrazinsäure mit 5 Thln. Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid auf 250°, so hinterbleibt nach dem Verdampfen des Oxychlorids ein stechend riechendes Oel, welches in viel siedendem Wasser löslich ist. Aus der Lösung schiefst beim Erkalten *Dichlorpyridincarbonsäure* $C_5H_2Cl_2N-COOH$ in farblosen Blättern vom Schmelzpunkt 210° an. Sie löst sich schwer in kaltem, leichter, aber auch nur wenig in siedendem Wasser, reichlich in siedendem Alkohol und sehr leicht in Aether auf. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie bei gelindem Erwärmen aufgenommen und durch Wasser unverändert ausgefällt. Diese gechlorte Säure ist isomer mit der aus der Komenaminsäure in derselben Weise gewonnenen und man kann ihre Bildung, wenn man die Citrazinsäure als *Dioxypyridincarbonsäure* auffafst, durch die Gleichung ausdrücken: $C_5H_2(OH)_2N-COOH + 2PCl_5 = C_5H_2Cl_2N-COOH + 2POCl_3 + 2HCl$. Durch Erhitzen der gechlorten Säure (1 Thl.) mit stärkster Jodwasserstoffsäure (5 Thle.) während 3 bis 4 Stunden auf 170 bis 180° erhält man *γ-Pyridincarbonsäure (Isonicotinsäure)* (2) $C_6H_5NO_2$. Die Säure ist schwer löslich in kaltem, leichter in heifsem Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether. Sie schmilzt (3) bei 306° und verflüchtigt sich, an der Luft erwärmt, ohne zu schmelzen. Die salzs. Lösung giebt mit Platinchlorid ein in dicken Prismen krystallisirendes, orangegelbes *Platinsalz* $(C_6H_5NO_2HCl)_2 . PtCl_4$. Anders verläuft die Reduction der Paradichlorpyridinsäure, wenn man der Mischung etwas Phosphor zusetzt. Wurde das Reactionsproduct mit Alkali übersättigt und durch die Flüssigkeit ein Strom von Wasserdampf geleitet, so ging *Parapicolin* über, das den Siedepunkt 142 bis 144° zeigte. Das *Platinsalz* $[C_5H_4(CH_3)N . HCl]_2 . PtCl_4$ krystallisirte in ziemlich schwer löslichen, vierseitigen Blättchen.

(1) JB. f. 1878, 570. — (2) JB. f. 1883, 670, 675. — (3) Im zugeschmolzenen Glasröhrchen; vgl. auch JB. f. 1879, 811.

Th. Bellmann (1) wiederholte (2) die Behandlung von *Komenaminsäure* mit Phosphorpentachlorid, um in den Verlauf des Processes einen genaueren Einblick zu erlangen. Das Hauptproduct der Einwirkung von 5 Mol. Phosphorchlorid auf 1 Mol. Säure ist ein Gemisch von Penta- und Hexachlorpicolin. Aus den zu ihrer Reinigung verwendeten Waschwässern scheidet sich beim Eindampfen neben unveränderter Komenaminsäure *Monochlor-γ-oxypicolinsäure* $C_5H_2ClN(OH)COOH$ aus. Zur Trennung beider Säuren wurde die gröfsere Löslichkeit des Ammonsalzes der chlorhaltigen Säure benutzt, dasselbe dann in das Calciumsalz übergeführt und die freie Säure durch Salzsäure abgeschieden. Sie krystallisirt in kleinen zugespitzten, farblosen Nadeln und ist in kaltem Wasser fast unlöslich, leichter löslich in heifsem Wasser und Alkohol. In Aether, Chloroform und Benzol ist sie nicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 224°. Mit Säuren und Basen giebt sie Salze. Das *Chlorhydrat* $C_6H_4ClNO_3 . HCl$ krystallisirt aus concentrirter Salzsäure in feinen spitzen, in Wasser äufserst leicht löslichen Nadeln. Das *Calciumsalz* $(C_6H_3ClNO_3)_2Ca . 2 (?) H_2O$ scheidet sich in grofsen weifsen, federförmigen weichen Krystallnadeln aus, die an der Luft rasch verwittern. Das *basische Calciumsalz* $2 (C_6H_2ClNO_3 Ca) . H_2O$ fällt durch Zusatz von Chlorcalcium zu einer mit Ammoniak genau neutralisirten Säurelösung als gelblichweifses, selbst in heifsem Wasser schwer lösliches Pulver aus. Durch Reduction der Säure mit Zinn und Salzsäure wird die *γ-Oxypicolinsäure* $C_5H_3N(OH)COOH . H_2O$ in kleinen, harten, durchsichtigen, rhombischen Pyramiden erhalten. Sie ist in Wasser schwer löslich, etwas leichter in Alkohol, unlöslich in Aether. Sie schmilzt bei 258°. Das *Baryumsalz* $(C_6H_4NO_3)_2Ba$ setzt sich beim Neutralisiren der Säurelösung in harten, aus mikroskopischen Prismen bestehenden Krystallkrusten ab. Das *Calciumsalz* $(C_6H_4NO_3)_2Ca . 4 H_2O$ krystallisirt in kleinen weifsen, büschelförmigen Nadeln, welche in Wasser leicht löslich sind. Wird die stark phosphorsäure- und salzsäurehaltige Mutterlauge

(1) J. pr. Chem. [2] **29**, 1. — (2) Ost, JB. f. 1883, 1106.

von der Chloroxypicolinsäure, aus der nichts mehr herauskrystallisirt, mit Ammoniak neutralisirt, so ist in dem aus Salmiak und phosphors. Ammon bestehendem Krystallbrei das Ammonsalz einer neuen Säure enthalten, welches schwerer löslich ist als die anorganischen Salze. Die neue Säure wird nach dem Eindampfen des Salzes mit Salzsäure aus dem Rückstande mittelst absolutem Alkohol extrahirt, in das Baryumsalz übergeführt und mit Salzsäure ausgeschieden. Diese *Monochlorkyaminsäure* $C_8H_8ClNO_4$ . HCl krystallisirt in weißen, seidenglänzenden Blättchen, die in kaltem Wasser schwer, in heißem dagegen leicht löslich sind. Ihre wässerige Lösung giebt mit einem Tropfen Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung. Sie schmilzt bei 186° und ist nicht flüchtig. Das *Silbersalz* $C_8H_7ClNO_4Ag$ bildet eine voluminöse, gallertartige Masse, das *Baryumsalz* $(C_8H_7ClNO_4)_2Ba$ . $H_2O$ weiße kugelige, aus kleinen Prismen bestehende Aggregate. Beim Erhitzen der Komenaminsäure mit 3 Mol. Phosphorchlorid bilden sich dieselben Producte, jedoch zeigte es sich, daß bei höherer Temperatur die Ausbeute an Penta- und Hexachlorpicolin sich steigert, während die relativ größte Menge der Chloroxypicolinsäure bei 200 bis 230°, der Chlorkyaminsäure zwischen 220 und 230° sich bildet. Wird Komenaminsäure mit 3 Mol. Phosphorchlorid am Rückflußkühler gekocht, so erhält man ein mit Phosphorsäure verbundenes Chlorid, welches mit Zinn und Salzsäure reducirt das *Methyloxypyridon* $C_5H_3NO(CH_3, OH)$ (1) liefert. Die phosphors. Verbindung $C_6H_7NO_2$ . $H_3PO_4$, wie man sie bei der Reduction zunächst erhält, krystallisirt in kleinen weißen, warzenförmigen Aggregaten, das *Chlorhydrat* $C_6H_7NO_2$ . HCl in feinen langen, in Wasser leicht löslichen Nadeln. In kohlensauren wie caustischen Alkalien löst es sich auf und krystallisirt wieder unverändert heraus. Wird es mit Permanganat in alkalischer Lösung oxydirt, so erhält man Oxalsäure. Setzt man zu dem in Wasser vertheilten Methyloxypyridon 1 Mol. Brom in kleinen Portionen hinzu, so erhält man das *Bromderivat* $C_6H_6BrNO_2$ in

(1) JB. f. 1883, 1105.

kleinen glänzenden, in Wasser schwer löslichen Blättchen. Wird *Methyloxypyridon* mit Jodwasserstoffsäure auf 275° erhitzt, so scheint sich Picolin zu bilden. Bei der Einwirkung von Phosphorchlorid bei 200° wird neben Hexchlorpicolin noch *Monochlor-γ-oxypicolinsäure* erhalten.

Nach H. Ost (1) verbindet sich die *Komansäure* (2) leicht mit *Hydroxylamin*. Trägt man gleiche Aequivalente Komansäure (10 g), salzs. Hydroxylamin (6 g) und Natriumcarbonat (4,5 g) in etwa 100 g Wasser ein und erwärmt, so scheidet sich *Oximidokomansäure* $C_6H_5NO_4$ in kleinen gezackten Nadeln und Prismen, welche sich gegen 200° unter stürmischer Gasentwickelung zersetzen, ab: $C_5H_3O_2-COOH + NOH_3 = C_5H_3O(NOH)COOH + H_2O$. Das chemische Verhalten stimmt nicht mit dem einer Oximidoverbindung überein. Wird sie mit rauchender Salzsäure erhitzt, so spaltet sie kein Hydroxylamin ab, erst bei 200° wirkt dieselbe ein und erzeugt unter Kohlensäureentwickelung die *Verbindung* $C_5H_5NO_2$, welche in schiefwinkeligen, in Wasser leicht löslichen Prismen krystallisirt und basische Eigenschaften besitzt. Zinn und Salzsäure führen die Oximidokomansäure in *β-Oxypicolinsäure* über. Es scheint daher das Hydroxylamin mehr analog dem Ammoniak auf Komansäure unter Bildung einer Dioxypyridincarbonsäure zu wirken. *Aethylamin* verwandelt Komansäure quantitativ in eine in schönen glänzenden, wasserhellen Prismen krystallisirende, in Wasser leicht lösliche *Säure* $C_8H_9NO_4 \cdot {}^1/_2 H_2O$. Dieselbe zerfällt bei 160° in Kohlensäure und einen hochsiedenden neutralen *Körper* $C_7H_9NO$. Letzterer giebt ein in rothen wasserfreien Prismen krystallisirendes *Platindoppelsalz* $(C_7H_9NO \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$.

Fr. Gantter und C. Hell (3) machten Mittheilung über eine in den Oxydationsproducten des Ricinusöles vorkommende *Pimelinsäure*. Die bei der Oxydation des *Ricinusöles* mittelst Salpetersäure erhaltene, von den körnig ausgeschiedenen zweibasischen Säuren abgetrennte, syrupförmige Mutterlauge wird

(1) J. pr. Chem. [2] **29**, 378. — (2) Ost, dieser JB. weiter unten. — (3) Ber. 1884, 2212.

stark mit Wasser verdünnt und mit Kalk neutralisirt. Es scheidet sich ein dunkelbraunes, stickstoffhaltiges Oel ab, welches man wie die überschüssige Kreide und das ausgeschiedene Calciumoxalat aus der Lösung der Calciumsalze entfernt. Dieselbe wird dann durch Abdampfen concentrirt, die sich bildenden Krystallhäute werden abgenommen und so mehrere Krystallisationen von zunehmender Löslichkeit gewonnen. Die erste Krystallisation der Calciumsalze wurde mit Salzsäure zersetzt, wobei sich eine erhebliche Menge eines braunen Oeles ausschied, das beim Erkalten theilweise erstarrte. Die vom Oele befreite wässerige Lösung wurde eingedampft, worauf sich eine körnige Krystallmasse ausschied. Aus der Mutterlauge konnte durch Ausschütteln mit Aether neue Menge krystallisirbarer Säure erhalten werden. Die zweite Krystallisation wurde in gleicher Weise behandelt. Da die dritte Krystallisation nur schwierig von der syrupförmigen Mutterlauge getrennt werden konnte, so wurde sie mitsammt der letzteren durch Salpetersäure zersetzt und mit Aether ausgeschüttelt, der nach dem Verdunsten einen syrupförmigen, nach längerem Stehen jedoch krystallinisch werdenden Rückstand hinterliefs. Sämmtliche Krystallisationen der so erhaltenen Säuren wurden mit der aus den syrupösen Oxydationsrückständen ausgeschiedenen Krystallmasse vereinigt und einer systematischen Behandlung mit Aether und Wasser unterworfen, wobei die Säuren immer vor der Aetherbehandlung geschmolzen und fein gepulvert wurden. Neben etwas Korksäure wurden so erhebliche Mengen von Adipin- und Bernsteinsäure isolirt. Das Ende der Reinigungsoperation wird schliefslich daran erkannt, dafs die Säure aus Wasser erst nach mehrstündigem Stehen in grofsen flachen, büschelförmig vereinigten Tafeln krystallisirt und nach dem Schmelzen zu einem strahlig-blätterigen Krystallkuchen erstarrt, welcher bei der leisesten Berührung eine plötzliche heftige Zertrümmerung erleidet. Die Säure, welche bei 105,5 bis 106° schmilzt, zeigt ähnliche Uebersättigungserscheinungen wie die Adipin- und Bernsteinsäure. Das *Baryumsalz* $C_7H_{10}O_4Ba \cdot H_2O$, durch Neutralisiren der Säure mit kohlens. Baryt dargestellt,

bildet weifse undeutliche, blätterige Krystalle. Das *Bleisalz* $C_7H_{10}O_4Pb$ fällt beim Versetzen der Lösung des Ammoniaksalzes mit Bleiacetat als weifser pulveriger Niederschlag aus. Das *Silbersalz* $C_7H_{10}O_4Ag_2$, in ähnlicher Weise dargestellt, ist ein weifser feinpulveriger Niederschlag. Das *Kupfersalz* $C_7H_{10}O_4Cu$ wird als grüner wasserfreier Niederschlag erhalten.

C. Hell und G. Lumpp (1) haben zur Beurtheilung der Constitution der in den Oxydationsproducten des Ricinusöles aufgefundenen *Pimelinsäure* (2) und zum Vergleiche mit den bekannten Isomeren dieser Säure (3) eine neue *isomere* Pimelinsäure, die *Normalbutylmalonsäure* dargestellt. Gleiche Mol. von Brom und der zwischen 200 und 207° siedenden normalen Capronsäure wurden auf 130° erhitzt, das Reactionsproduct in dem gleichen Vol. Alkohol gelöst und durch Einleiten von Salzsäuregas in den Aethylester übergeführt. Durch Zusatz von Wasser wurde derselbe abgeschieden und im Wasserdampfstrome überdestillirt Der Siedepunkt des *Monobromcapronsäureesters* $C_5H_{10}Br . COOC_2H_5$ liegt zwischen 205 und 210°. Der Ester wurde hierauf mit einer alkoholischen Lösung von Cyankaliumnatrium 2 Tage am Rückflufskühler gekocht und das entstandene Nitril durch eben so lange dauerndes Kochen mit Kalihydrat in das Kaliumsalz der neuen Säure übergeführt. Aus letzterem wurde das schwer lösliche Calciumsalz dargestellt, dasselbe mit Salzsäure zersetzt und die Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt die Säure als Syrup, der aber beim Erkalten in Krystallen erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser läfst sich die rohe Säure leicht rein erhalten. Die Mutterlaugen werden auf reine Säure verarbeitet, dafs man das daraus gewonnene schwer lösliche Baryumsalz durch Salzsäure zersetzt. Die *Butylmalonsäure* $C_7H_{12}O_4$ krystallisirt aus Wasser in dicken Prismen, schmilzt bei 101,5° und erstarrt erst wieder unterhalb 90° zu einer strahlig-krystallinischen Masse. Sie löst sich leicht in

(1) Ber. 1884, 2217. — (2) Dieser JB. S. 1166 f. — (3) JB. f. 1877, 722; f. 1878, 738; f. 1883, 1097.

Wasser, Alkohol und Aether; mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt färben sie und ihre Salze sich schön roth bis violett. Beim Erhitzen spaltet sie Kohlensäure ab und geht wieder in die Capronsäure über. Die Zersetzung beginnt schon etwas unter 140° und kann bei 150° ganz vollendet sein. Diese leichte Zersetzbarkeit unterscheidet sie von der Oxydationspimelinsäure, welche ohne Zersetzung destillirt werden kann. Das *Baryumsalz* $C_7H_{10}O_4Ba$ krystallisirt in weifsen Blättchen. Das *Bleisalz* $C_7H_{10}O_4Pb$ wurde durch Fällen des Ammoniaksalzes durch Bleinitrat als weifser glänzender, aus krystallinischen Blättchen bestehender Niederschlag erhalten. Das *Silbersalz* $C_7H_{10}O_4Ag_2$ ist ein feinpulveriger, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag. Das *Kupfersalz* $C_7H_{10}O_4Cu . H_2O$ fällt beim Versetzen der Lösung des Ammonsalzes mit Kupfersulfat in der Kälte erst nach einigem Stehen, rasch beim Erwärmen als ein aus hellblauen, fettglänzenden Blättchen bestehendes Krystallpulver. Bei 110° wird es wasserfrei und färbt es sich ultramarinblau. Beim Liegen an der Luft nimmt es wieder Krystallwasser auf.

E. Hjelt (1) erhielt *Aethylidenäthenyltricarbonsäure* $CH_3-CH=C(COOH)-CH(COOH)_2$ beim Zusammenbringen gleicher Mol. von *α-Chlorcrotonsäureäther* und *Natriummalonsäureäther* und nachheriges Verseifen des abgeschiedenen, bei 285 bis 287° siedenden Aethers mit dem Dreifachen der berechneten Menge Kalihydrat. Die Säure schmilzt bei 185° unter Kohlensäureentwickelung und Rücklassung einer nicht krystallisirenden, gummiähnlichen Masse. Sie ist ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Aether. Die *Baryum-* und *Calciumsalze* sind in kaltem Wasser leicht löslich; beim Erwärmen ihrer Lösungen scheiden sie sich pulverförmig ab und lösen sich beim Erkalten wieder vollständig auf. Das *Silbersalz* $C_7H_5O_6Ag_3$ fällt flockig aus. Wird der Aether mit nicht überschüssigem Alkali zersetzt, so entsteht der *Monoäthyläther* $C_9H_{12}O_6 . 3H_2O$, eine ölige Säure, welche zu grofsen klaren, bei 70° schmelzenden Krystallen erstarrt. Die krystallographische Bestimmung

(1) Ber. 1884, 2833; JB. f. 1883, 1029.

wurde von F. J. Wiik ausgeführt. Krystallsystem triklin. a : b : c = 0,9111 : 1 : 0,7553; Flächen : a = (100), b = (010), c = (001); Winkel : a : c = 51°33', a : b = 74°56'. b : c = 95°20'. $\alpha$ = 70°32', $\beta$ = 132°48', $\gamma$ = 104°44'.

B. Frost (1) beschäftigte sich mit der Untersuchung der *Terebin-* und *Teraconsäure*. Wird eine alkoholische Lösung von Teraconsäure, — die Säure wurde nach der Roser'schen Methode (2) aus Terebinsäure dargestellt — mit Salzsäuregas gesättigt, so erhält man den *Teraconsäure-Aethyläther* $C_{11}H_{18}O_4$, ein wasserhelles Oel von brennendem Geschmack, welches bei 254 bis 255° siedet. Teraconsäure geht beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure oder mit Schwefelsäure (auf 1 g Säure 10 ccm Schwefelsäure und 10 ccm Wasser) quantitativ in Terebinsäure über. Läfst man auf eine ätherische Lösung von Teraconsäure oder auf ein Gemenge der Säure mit 2 Thln. Wasser Brom (1 Mol. auf 1 Mol. Säure) einwirken, so wird sie in *Monobromterebinsäure* $C_7H_9BrO_4$ übergeführt. Die Verbindung krystallisirt in grofsen farblosen Krystallen, die bei 151° unter Gasentwickelung schmelzen, in Aether ziemlich leicht, in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol sehr schwer löslich sind. Durch nascirenden Wasserstoff geht sie quantitativ in Terebinsäure über. In gleicher Weise wirkt Chlor ein und liefert *Chlorterebinsäure* $C_7H_9ClO_4$, welche bei 168° unter Zersetzung schmilzt und wahrscheinlich mit Roser's $\beta$-Chlorterebinsäure identisch ist. Sie bildet rhombische Krystalle. a : b : c = 0,9627 : 1 : 0,7137. Beobachtete Formen : a = $\infty\bar{P}\infty$(100), b = $\infty\breve{P}\infty$ (010), c = P(111), p = $\infty$P(110); Winkel (111) : (111) = 61°10', (111) : (010) = 59°58'. Brom- und Chlorterebinsäure spalten sich beim Kochen mit Wasser in Brom- resp. Chlorwasserstoff und *Terebilensäure* $C_7H_8O_4$. Die Säure krystallisirt aus Aether oder Wasser in Prismen von mattem, porcellanartigem Aussehen, welche bei 168° schmelzen; aus Alkohol oder Bromwasserstoffsäure schiefst sie in glänzenden durchsichtigen Krystallen vom Schmelzpunkt 162 bis 163° an. System

(1) Fittig, Ann. Chem. **226**, 363. — (2) JB. f. 1883, 1100.

rhombisch. a : b : c = 0,8093 : 1 : 0,8576. Beobachtete Formen an Krystallen aus Alkohol : m = ∞P(110), o = P̆∞(011), c = 0P(001), b = ∞P̆∞(010); an Krystallen aus Bromwasserstoffsäure: m, o, r = P̄∞(101); Winkel (101) : (101) = 93°20′, (110) : (110) = 77°58′; die Ebene der optischen Axen ist c. Die Terebilensäure ist in Aether, Alkohol und siedendem Wasser leicht, in kaltem Wasser schwerer, in Schwefelkohlenstoff nicht löslich. Wird die Säure längere Zeit auf 250 bis 270° erhitzt, so tritt unter Kohlensäureentwickelung Zersetzung ein und bei der Destillation geht ein *Lacton* $C_6H_8O_2$ (1) über. Dasselbe bildet eine farblose Flüssigkeit, welche bei 207 bis 208° siedet und beim Abkühlen zu einer bei + 8° schmelzenden weifsen Krystallmasse erstarrt. Es löst sich in dem vierfachen Vol. Wasser auf und wird aus dieser Lösung durch Kaliumcarbonat abgeschieden.— Durch zehn- bis zwanzigstündiges Erhitzen mit einem Ueberschusse einer heifs gesättigten Barytlösung auf 150 bis 170° zerfällt Terebinsäure glatt in *Aceton* und *Bernsteinsäure*. Die Spaltung erklärt sich bei Annahme nachstehender Formel für die Terebinsäure, wie folgt : $(CH_3)_2$=C(O)-CH(COOH)-$CH_2$CO + $H_2O$ = $(CH_3)_2$=C=O + $CH_2$(COOH)-$CH_2$(COOH). Für die *Teraconsäure* ergiebt sich als wahrscheinlichste Formel $(CH_3)_2$=C=C(COOH)-$CH_2$(COOH), für die *Terebilensäure* $(CH_3)_2$=C(O)-C(COOH)=CH-CO.

C. Böttinger (2) theilte eine Reaction der *Pyrotritarsäure* (3) gegenüber Brom mit, welche für die Constitution dieser Säure bestimmend ist. Wird Pyrotritarsäure in Wasser vertheilt und Brom zugefügt, so löst sich die Säure unter Zersetzung und Kohlensäureabspaltung auf. Aus der Bromwasserstoff enthaltenden Flüssigkeit scheidet sich ein gelbes, äufserst zersetzliches Oel aus, welches sich in kalter Natronlauge mit gelber, in concentrirter Schwefelsäure mit kirschrother Farbe auflöst. Mit Wasser zerfällt es in Bromwasserstoff, ein bromhaltiges, öliges, in vielem Wasser lösliches Keton und ein dunkles Harz. Das Keton ist mit

(1) Identisch mit Geisler's (JB. f. 1881, 736) Terelacton? — (2) Ber. 1884, 317. — (3) JB. f. 1878, 731 f.

Wasserdämpfen flüchtig, bildet mit saurem schwefligs. Natron eine in Wasser leicht lösliche krystallinische Verbindung und wird durch ammoniakalische Silberlösung reducirt, unter Ausfällung von Bromsilber. Die von dem bromhaltigen Oel abgetrennte, wässerige, bromwasserstoffs. Lösung läfst auf Zusatz von Natronlauge Bromoform ausfallen. Böttinger erblickt in dem beschriebenen Verhalten der Pyrotritarsäure eine Bestätigung der für dieselbe von Baeyer und Perkin (1) aufgestellten Formel $CH_3-CO-\underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}}-C{\equiv}C-CH_3$.

E. Odernheimer (2) prüfte das Verhalten der *Mekonsäure, Komensäure* und *Pyromekonsäure* gegen *Hydroxylamin*. Wird Mekonsäure (5 g) in alkoholischer Lösung mit einer wässerigen Auflösung von salzs. Hydroxylamin (2 Mol.) zusammengebracht, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein körniger Krystallbrei aus. $(C_6H_4O_6)CO + NH_2OH = (C_6H_4O_6)C(NOH) + H_2O$. Aus Wasser umkrystallisirt stellt die erhaltene Verbindung, das *Isonitrosoderivat* $C_7H_5NO_7 . H_2O$, farblose, rosettenförmig gruppirte Nädelchen dar, welche in Wasser sehr leicht, in Alkohol, Aether und Chloroform schwer und in Ligroin unlöslich sind. Diese Isonitrososäure hat keinen eigentlichen Schmelzpunkt und ist nicht destillirbar. Beim Erhitzen auf 190° zersetzt sie sich plötzlich ohne zu schmelzen unter heftiger Gasentwicklung. Die freie Säure, sowie ihre Salze geben mit Eisenchlorid die charakteristische Rothfärbung. Die wässerige Lösung der Säure reducirt schon bei gewöhnlicher Temperatur Fehling'sche Lösung. Wird die Verbindung mit rauchender Salzsäure gekocht, so spaltet sich Hydroxylamin ab. Zur ihrer näheren Bestimmung wurden mehrere Salze dargestellt. Versetzt man die mit Ammoniak neutralisirte Säurelösung mit Silbernitrat, so fällt ein citronengelber Niederschlag, welcher sich jedoch bald zersetzt. Das weifse *Silbersalz* $C_7H_3NO_7Ag_2 . H_2O$, welches man beim Vermischen der kalten wässerigen Säurelösung mit Silbernitrat erhält, ist lichtbeständig und in kaltem und heifsem

(1) Dieser JB. : aromatische Säuren. — (2) Ber. 1884, 2081; siehe auch Ber. 1884, 1061.

Wasser sehr schwer, in Alkohol nicht löslich. Das *Calciumsalz* $C_7H_3NO_7Ca . 4 H_2O$, durch Fällung der Lösung des Ammoniaksalzes mit Chlorcalcium entstehend, bildet einen schwach gelblich gefärbten Niederschlag, der bald krystallinisch wird. Das *Calciumsalz* $(C_7H_3NO_7)_2Ca . 2 H_2O$, aus *saurer* Lösung mit Chlorcalcium gefällt, stellt Krystallnädelchen von blendend weißer Farbe und lebhaftem Glanze dar. Beide Salze sind in Wasser schwer, in Alkohol unlöslich, dagegen lösen sie sich leicht in Salzsäure. Beim Erhitzen verbrennen sie lebhaft. Durch Neutralisation der Säure mit Natronlauge wird das *Natriumsalz* $C_7H_3NO_7Na_2$ erhalten, während durch einen Ueberschufs von Lauge ein durch Alkohol fällbares, *grünes Natriumsalz*, welches beim Trocknen zu einem Pulver zusammenschrumpft, sich bildet. Das *Baryumsalz* $C_7H_3NO_7Ba . 10 H_2O$ wird nach einiger Zeit krystallinisch, indem sich die gefällten voluminösen Flocken in federartige Krystallnädelchen verwandeln. — Pyromekonsäure und Komensäure wirken nicht auf Hydroxylamin ein. *Dehydracetsäure* vereinigt mit Hydroxylamin sich zu $C_7H_8O_3$–C(NOH), wie schon Perkin und Bernhart (1) gefunden.

H. Ost (2) ist bei der Fortsetzung Seiner (3) Untersuchung über die stickstoffhaltigen Derivate der *Mekonsäure* zu dem Resultate gekommen, dafs dieselben als Abkömmlinge von Oxypyridinen und Oxypyridincarbonsäuren aufzufassen sind. Erwärmt man Komenaminsäureäthyläther mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, so löst er sich leicht auf und scheidet beim Erkalten *Monoacetylkomenaminsäureäther* $C_5H_2N(OH, OC_2H_3O)COOC_2H_5$ in voluminösen, ziemlich schwer löslichen Nadeln, welche bei 152° schmelzen, ab. Beim längeren Erhitzen auf höhere Temperatur bildet sich das *Diacetylderivat* $C_5H_2N(OC_2H_3O)_2COOC_2H_5$, welches aus Chloroform umkrystallisirt bei 38° schmilzt. *Dibenzoylkomenaminsäureäther* $C_5H_2N(OC_7H_5O)_2COOC_2H_5$ gewinnt man durch Kochen von Komenaminsäureäther mit 2 Mol. Ben-

(1) Vgl. diesen JB. S. 1188. — (2) J. pr. Chem. [2] **29**, 57. — (3) JB. f. 1883, 1102.

zoylchlorid in Prismen, welche bei 101 bis 102° schmelzen und sehr leicht in Chloroform, schwer in Alkohol löslich sind. Wird Komenaminsäure mit 4 Mol. Phosphorchlorid und Phosphoroxychlorid am Rückflufskühler gekocht, so geht sie in *Dichlorkomansäure* $C_5HCl_2O_2$–COOH, voluminöse, bei 217° schmelzende Nadeln, über, während aus der syrupösen Mutterlauge *Monochlorkomansäure* $C_5H_2ClO_2$–COOH in schwer löslichen, bei 247° schmelzenden Nadeln gewonnen wird. Die Ausbeute an Dichlorkomansäure beträgt 20 Proc. der angewandten Komenaminsäure. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127°) gehen beide Säuren in die *Komansäure* $C_5H_3O_2$–COOH über. Dieselbe krystallisirt in kleinen schiefwinkeligen Prismen, die bei 250° unter stürmischer Gasentwicklung schmelzen. Sie giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Das *Baryumsalz* $(C_6H_3O_4)_2Ba$ krystallisirt mit 1 und 3 Mol. Wasser. Das *Silbersalz* $C_6H_3O_4Ag$ schwärzt sich beim Erhitzen mit Wasser. Der *Aethyläther* $C_6H_3O_4 . C_2H_5$ krystallisirt aus Alkohol in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 103° und läfst sich unter geringer Zersetzung destilliren. Wird Komansäure mit überschüssigem Aetzbaryt erwärmt, so zerfällt sie in Oxalsäure und Aceton. Für sich erhitzt zerfällt die Säure in Kohlensäure und *Pyrokoman* $C_5H_4O_2$ (1), einen neutralen, in Wasser leicht löslichen Körper vom Schmelzpunkt 32° und Siedepunkt 210 bis 215°. Schon bei gelindem Erwärmen mit concentrirtem Ammoniak geht die Komansäure in die *β-Oxypicolinsäure* $C_6H_5NO_3$ über. $C_5H_3O_2$–COOH + $NH_3$ = $C_5H_3N(OH)COOH$ + $H_2O$. Dadurch ist erwiesen, daſs Komenaminsäure, sowie Oxykomenaminsäure eine *Dioxy-α-* resp. eine *Trioxy-α-pyridincarbonsäure* ist. Erhitzt man β-Oxypicolinsäure über ihren Schmelzpunkt, so zerfällt sie glatt in Kohlensäure und *Oxypyridin* $C_5H_4(OH)N$ (das hypothetische *Pyridon*). Dasselbe krystallisirt in kleinen, an der Luft verwitternden Körnern vom Schmelzpunkt 148°. Es giebt mit Eisenchlorid eine schwache Gelbfärbung, verbindet sich mit Säuren und bildet ein in grofsen Prismen krystallisirendes Platindoppelsalz. Es ist identisch mit

(1) Vgl. diesen JB. S. 1177.

dem aus der Chelidonsäure gewonnenen. Mit Bromwasser giebt die wässerige Lösung desselben *Dibromoxypyridin* $C_5H_2(OH)Br_2N$. Zugleich ist auch erwiesen, dafs Chelidonsäure carboxylirte Komansäure ist.

L. Haitinger und A. Lieben (1) haben Ihre (2) Untersuchung über die *Chelidonsäure* ausführlicher mitgetheilt. Zur Darstellung der Säure empfiehlt sich am meisten die von Lietzenmayer angegebene Methode. Der ausgeprefste, durch Kochen mit Eiweifs und Coliren geklärte Saft wird mit Salpetersäure (6 bis 8 g vom spec. Gewicht 1,3 auf 1 kg Saft) angesäuert und mit Bleinitrat versetzt. Der entstandene Niederschlag wird mit 10 Thln. Wasser angerührt, mit Calciumhydrosulfid zersetzt und das Calciumsalz sofort abfiltrirt. Das gereinigte Salz wird in das Silbersalz übergeführt und letzteres mit Salzsäure zerlegt. Falls vollkommen reines Calciumsalz angewandt wurde, erhält man reine Chelidonsäure. Die Ausbeute beträgt 0,6 bis 1 g Calciumchelidonat pr. 1 kg frischen Saftes. Die Aether der Säure wurden durch Einleiten von Salzsäuregas in die in der 10 fachen Menge absoluten Alkohols vertheilten Säure bereitet. Beim Abkühlen des von Alkohol und Salzsäure befreiten, in Alkohol gelösten Rückstandes scheiden sich Krystalle des *Monoäthyläthers* $C_7H_3O_6-C_2H_5$ aus, welche bei 223 bis 224° schmelzen und in heifsem Alkohol ziemlich leicht, sehr schwer löslich in Wasser und Aether sind. Der *Diäthyläther* $C_7H_2O_6(C_2H_5)_2$ aus der Mutterlauge gewonnen, krystallisirt aus Alkohol in grofsen, bei 62,7° schmelzenden Prismen und ist leicht löslich in heifsem Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser. Seine alkoholische Lösung giebt mit alkoholischem Ammoniak versetzt eine krystallinische Fällung, die jedenfalls aus dem Amid der Säure besteht. Beim Kochen mit starken Basen, besonders alkalischen Erden wird die Säure glatt in Kohlensäure und Aceton gespalten, welche Zersetzung durch quantitative Bestimmung nachgewiesen wurde. Bei Einwirkung von Basen in der

(1) Monatsh. Chem. 5, 339; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 90, 66. — (2) JB. f. 1883, 1101.

Kälte entsteht durch Wasseraufnahme eine neue Säure, welche nach der gelben Farbe ihrer Salze *Xanthochelidonsäure* $C_7H_6O_7$ genannt wurde. Die Säure ist vierbasisch, wie aus der Analyse ihres *Bleisalzes* $C_7H_2O_7Pb_2 . 2 H_2O$ hervorgeht. Die Calcium- und Silbersalze erwiesen sich als Gemische von drei- und vierbasischen Salzen. Einige Salze zersetzen sich, namentlich im feuchten Zustande, beim Aufbewahren, wobei Oxalsäure nachweisbar ist. Das *saure Kaliumsalz* $C_7H_5O_7K$ scheidet sich als krystallinischer, lichtgelb gefärbter Niederschlag ab, welcher ziemlich schwer in kaltem, dagegen leicht löslich in heifsem Wasser ist. Eine mit Salpetersäure neutralisirte alkalische Lösung der Xanthochelidonsäure giebt mit Blei-, Silber-, Mercuro-, Baryum-, Calcium- und Zinksalzen gelbe Niederschläge. Kupfersalze bewirken eine grünlich-gelbe, Eisenchlorid eine braune, flockige Fällung. Bringt man das Calciumsalz mit Kalilauge zusammen, so bildet sich eine *Calciumkaliumverbindung* der Säure, welche eine weiche, durchsichtige, lichtgelbe Masse vom Aussehen erstarrter Leimlösungen darstellt. Die freie Säure wird äufserst leicht, schon bei dem Versuche sie zu isoliren, in Chelidonsäure zurückverwandelt. Durch Reduction der Chelidonsäure mit Zink und verdünnter Essigsäure wird *Hydrochelidonsäure* $C_7H_{10}O_5$ in farblosen Blättern vom Schmelzpunkt 142° (corr.) erhalten. Sie ist in Alkohol leicht, in Aether wenig und in Benzol sehr schwer löslich. Das *Zinksalz* $C_7H_8O_5Zn . 2 H_2O$ bildet kleine harte, glänzende Täfelchen, die in kaltem Wasser sich sehr schwer, in heifsem unter Abscheidung eines basischen Salzes, leicht aber in heifser, wässeriger Säurelösung sich auflösen. Krystallsystem monosymmetrisch. $a : b : c = 1,0292 : 1 : 1,737$. $\beta = 80^0 7,5'$. Beobachtete Formen: $c = 0P$, $a = \infty P \infty$, $p = \infty P 2$ $r' = P\infty$; Winkel $a : c = 80^0 10'$; $p : a = 63^0 46'$; $r' : c = 66^0 50'$; die Spaltbarkeit ist ziemlich gut nach $\infty P \infty$ und $\infty P \infty$. Die Ebene der optischen Axen ist (010). Das *Calciumsalz* $C_7H_8O_5Ca . H_2O$ wird in Form weifser, undeutlich krystallinischer Krusten erhalten, die in kaltem und heifsem Wasser gleich löslich sind und ihr Wasser zwischen 150 und 195° verlieren. Das *Silbersalz* ist ein flockiger, gelati-

nöser Niederschlag, welcher in kaltem Wasser sehr wenig löslich ist, das *Kupfersalz* ein blaugrüner, mikrokrystallinischer, das *Bleisalz* ein weifser, krystallinischer Niederschlag. Durch Kaliumpermanganat wird die Hydrochelidonsäure zu Oxalsäure, Bernstein- und Kohlensäure oxydirt. $C_7H_{10}O_5 + 3O_2 = C_2H_2O_4 + C_4H_6O_4 + CO_2 + H_2O$. Erhitzt man die Säure mit einem Ueberschusse von bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Jodwasserstoffsäure durch 10 bis 12 Stunden auf 200 bis 210°, so wird sie zu (wahrscheinlich) normaler *Pimelinsäure* $C_7H_{12}O_4$ (1) vom Schmelzp. 103 bis 104° (corr.) reducirt. Diese Säure krystallisirt monoklin. a : b : c = 3,691 : 1 : 2,058. a : c = 103°33′. Formen : (100) (001) (110) (111). — Durch Erhitzen der *Chelidonsäure* mit einem grofsen Ueberschusse (100fache Gewichtsmenge) von Jodwasserstoffsäure wird dieselbe Pimelinsäure erhalten. Trägt man behufs Reduction der Xanthochelidonsäure Natriumamalgam portionsweise in die gelbe Lösung der Chelidonsäure in Natronlauge ein, so entsteht das Natriumsalz der *Hydroxanthochelidonsäure*. Die freie Säure, durch Zersetzen des *Silbersalzes* $C_7H_6O_7Ag_2$, welches durch fractionirte Fällung als weifser amorpher Niederschlag gewonnen wird, erhalten, bildet einen zähen, nicht krystallisirenden Syrup. Wird diese Säure mit Jodwasserstoff reducirt, so liefert sie ebenfalls Pimelinsäure. Bei der trockenen Destillation der Chelidonsäure geht unter Abspaltung von 2 Mol. Kohlensäure eine dickliche, stark lichtbrechende, alsbald krystallinisch werdende Flüssigkeit über. Der Körper, welcher bei 32,5° schmilzt und bei 215° siedet, ist identisch mit dem von Ost (2) aus Komansäure erhaltenen *Pyrokoman*. Mit wässerigem Ammoniak abgedampft, liefert er *Oxypyridin*.

Dieselben (3) theilen eine Notiz über die stickstoffhaltigen Derivate der *Mekonsäure* mit. Das *Methyloxypyridin* $C_5H_4(CH_3)ON$, welches auf dreifache Weise 1) durch Behandeln des Oxypyridins mit Jodmethyl und Kali, 2) durch Einwirkung von Jodmethyl auf Oxypyridin und nachherige Behandlung mit

(1) Vgl. α-Pimelinsäure, JB. f. 1874, 618 f. — (2) Vgl. diesen JB. S. 1174. — (3) Ber. 1884, 1507.

feuchtem Silberoxyd, 3) durch Erhitzen der Methylammonchelidonsäure erhalten werden kann, ist eine krystallinische, sehr zerfliefsliche Substanz, die ein gut krystallisirendes Chloroplatinat und mit Brom das bei 192° schmelzende *Bromderivat* $C_5H_2Br_2(CH_3)ON$ (1) giebt. Die *Methylammonchelidonsäure*, aus Methylamin und Chelidonsäure erhalten, ist eine krystallinische, der Ammonchelidonsäure sehr ähnliche Säure. Anilin giebt mit Chelidonsäure die *Phenylammonchelidonsäure*.

J. U. Lerch (2) hat in einer ausführlichen Abhandlung die Resultate Seiner weiteren (3) Studien über die *Chelidonsäure* niedergelegt. *Chelidonsäureäthyläther* $C_7H_2O_6(C_2H_5)_2$ wurde durch Kochen von Chelidonsäure mit Schwefelsäure (gleiche Theile) und der entsprechenden Menge Alkohol in rhombischen, bei 62° schmelzenden Prismen erhalten und daraus durch Kochen des Aethers mit Wasser die *Aethylchelidonsäure* vom Schmelzpunkt 182 bis 184° dargestellt. Ihr *Silbersalz* $C_7H_2O_6(C_2H_5)Ag$ bildet schief rhombische, in Wasser lösliche Prismen. Durch Ammoniak wird der neutrale Aether in das *Amid* übergeführt, welches weifse, sternförmig vereinigte, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Nadeln darstellt. Durch die Einwirkung fixer Alkalien, kohlens. Alkalien und des Bleihydroxydes verwandelt sich die Chelidonsäure in *Chelihydronsäure* $C_7H_8O_7$ (4). Bei längerem Stehen der alkalischen Lösung der Chelidonsäure, besonders beim Erwärmen zerfällt dieselbe glatt in *Aceton* $C_3H_6O$ und *Oxalsäure* (5). Eine analoge Zersetzung findet auch statt bei der Behandlung der Säure mit Brom oder Chlor. Wird das Calciumchelidonat mit Wasser angerührt und eine dem Salze gleiche Menge Kalilauge zugesetzt, so löst sich das Salz auf und die Lösung geht in eine gelbe, durchsichtige, gallertartige Masse über, die in Wasser vollständig löslich ist. Das so gebildete *Kaliumcalciumsalz* ist beständig und liefert das geeignete Ma-

(1) JB. f. 1883, 1102. — (2) Monatsh. Chem. 5, 367; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 90, 94. — (3) Ann. Chem. Pharm. 57. — (4) Xanthochelidonsäure von Lieben, dieser JB. S. 1176. — (5) Die Zersetzung ist nach Lerch's Angabe schon 1855 quantitativ festgestellt und von Ihm nebst einer Reihe weiterer Reactionen Lieben mitgetheilt.

terial zur Darstellung der Chelihydronsäure und ihrer Salze. Wird dasselbe mit Schwefelsäure angesäuert und mit alkoholhaltigem Aether ausgeschüttelt, so scheidet sich aus den ersten Ausschüttelungen krystallisirte Chelidonsäure, aus den weiteren die Chelihydronsäure als amorphe, gelblich gefärbte Masse aus, welche in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich ist. Ihre wässerige Lösung giebt mit Basen citronengelb gefärbte, in Wasser schwer oder nicht lösliche Niederschläge, mit Eisenchlorid eine dunkelrothe Färbung wie Mekonsäure. Wird die mit Ammoniak neutralisirte Säure mit Silbernitrat versetzt, so entsteht ein gelber, in viel Wasser sowie in Ammoniak löslicher Niederschlag, der beim Kochen chokoladebraun wird. Das *gelbe Silbersalz* hat die Formel $C_7H_4O_7Ag_2 . 4 H_2O$, das *chokoladebraune Silbersalz* die Zusammensetzung $C_7H_2O_7Ag_4$. Aus der salpeters. Lösung des chokoladebraunen Salzes scheidet sich beim Neutralisiren mit Ammoniak wieder das gelbe Salz ab. Wird dagegen das Kalikalksalz zur Darstellung des Silbersalzes verwendet, so treten analoge Erscheinungen auf, aber die Niederschläge sind Doppelsalze, so das *gelbe Doppelsalz* $C_{14}H_6O_{14}Ag_4Ca . 4 H_2O$ und das *chokoladebraune Doppelsalz* $C_{14}H_4O_{14}Ag_6Ca$. Von sonstigen Salzen der Chelihydronsäure wurden dargestellt: das *Calciumsalz* $C_7H_2O_7Ca_2$, aus der Kalikalkverbindung durch Neutralisation mit Essigsäure erhalten, bildet ein zartes Pulver. Durch Fällung des Kalikalksalzes mit Bleiacetat und Baryumchlorid werden das *Bleicalciumsalz* $(C_7H_2O_7)_4Pb_5Ca_3 . 6 H_2O$ und das *Baryumcalciumsalz* $C_7H_2O_7BaCa$ erhalten. Das *Kaliumcalciumsalz* $(C_7H_2O_7)_2Ca_3K_2 . 2 H_2O$ durch wiederholtes Fällen der wässerigen Lösung mit Alkohol gereinigt, bildet ein gelbliches, leichtes Pulver. — Durch Einwirkung von Ammoniak auf Chelidonsäure oder deren Salze entsteht die *Chelidammsäure* $C_7H_5NO_5 . H_2O$ (von Lieben und Haitinger (1) als *Oxypyridindicarbonsäure* angesehen). $C_7H_4O_6 + NH_3 = C_7H_5NO_5 + H_2O$. Behandelt man Calciumchelidonat mit überschüssigem Ammoniak, so verwandelt sich dasselbe in ein Calciumammoniumsalz der Cheli-

(1) JB. f. 1883, 1102.

dammsäure, welches beim Kochen mit Wasser unter Ammoniakentwicklung und Bildung eines zweibasischen Calciumsalzes sich löst. Die durch Zersetzung des Calciumammoniumsalzes gewonnene *Säure* $C_{14}H_{13}N_3O_{10}$ läfst sich als eine Verbindung der Chlidammsäure mit ihrem sauren Ammoniaksalz $C_7H_5NO_5 . C_7H_4NO_5(NH_4)$ oder auch als eine Art Doppelsäure $C_7H_5NO_5 . C_7H_4(NH_2)O_4 . H_2O$ betrachten. Chemisch rein wird die Säure durch Zersetzung der zweibasischen Salze, am besten des Calciumsalzes mit Salzsäure dargestellt. Sie krystallisirt in rhombischen Prismen und löst sich in 637 Thln. Wasser, wogegen die ammoniakhaltige Säure zur Lösung 1576 Thle. braucht. In Alkohol ist sie sehr schwer, in Aether kaum löslich. Mit Eisenvitriol und Eisenchlorid giebt ihre Lösung eine morgenrothe Färbung. In Mineralsäuren löst sie sich auf und fällt durch Wasser wieder unverändert aus. Durch Aetzkali wird sie nicht angegriffen und bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat zersetzt sie sich in Ammoniak und Oxalsäure. Bei der trockenen Destillation spalten sich 2 Mol. Kohlensäure ab und es destillirt *Chelamid (Oxypyridin)* über. Der *Aethyläther* $C_7H_3NO_5(C_2H_5)_2 . H_2O$ krystallisirt in langen, seidenglänzenden, bei 80 bis 81° schmelzenden Nadeln, welche in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Die Säure giebt drei Reihen von Salzen. Das *Bleiammoniumsalz* $C_7H_2NO_5Pb(NH_4)$ bildet durchsichtige, leicht verwitternde Nadeln, welche in Wasser leicht löslich sind. Beim Kochen der wässerigen Lösung entweicht Ammoniak und es scheidet sich das zweibasische Salz aus. Das *Bleisalz* $(C_7H_2NO_5)_2Pb_3$ aus dem vorhergehenden Doppelsalze durch Fällen mit Bleiacetat dargestellt, scheidet sich in Form käseartiger Flocken ab, welche sich bald in lange, seideglänzende Nadeln verwandeln. Das zweibasische *Bleisalz* $C_7H_3NO_5Pb$ fällt durch Ansäuren der Lösung des Bleiammoniumsalzes mit Essigsäure als ein feines, weifses, mikrokrystallinisches Pulver aus, welches sich in reinen und unter Kohlensäureentwicklung auch in kohlens. Alkalien auflöst. Das *Bleisilbersalz* $C_7H_2NO_5PbAg$, ein weifses, schweres, im Wasser unlösliches Pulver, und das *Bleibaryumsalz* $(C_7H_2NO_5)_2Pb_2Ba . 3H_2O$, feine

kurze, in kaltem Wasser schwer, in warmem leicht lösliche Nadeln, werden durch Vermischen heifser Lösungen des Bleiammoniumsalzes mit Silbernitrat und Chlorbaryum erhalten. Das *Bleikaliumsalz* $C_7H_2NO_6PbK . 3 H_2O$ durch Auflösen des zweibasischen Bleisalzes in kohlens. Kali gewonnen, ist in kaltem Wasser schwer, in warmem leicht löslich. Das *Silbersalz* $C_7H_3NO_6Ag_2$ durch Fällung der Säurelösung mit Silbernitrat erhalten, bildet einen gallertartigen, in kochendem Wasser löslichen Niederschlag. Das aus dem nadelförmigen Calciumchelidonat durch Behandlung mit Ammoniak entstehende *Calciumammoniumsalz* (siehe oben) bildet sechsseitige Prismen von der Formel $(C_{14}H_8N_2O_{10})_2Ca_5 . 8 H_2O$. Das zweibasische *Calciumsalz* $C_7H_3NO_5Ca . 2 H_2O$ krystallisirt in seidenglänzenden nadelförmigen Krystallen. Wird eine concentrirte Lösung des vorhergehenden Salzes mit Kalkwasser versetzt, so scheiden sich durchsichtige, in Wasser kaum lösliche Prismen des dreibasischen *Calciumsalzes* $(C_7H_2NO_5)_2Ca_3$ aus. Das *Calciumammoniumsalz* $C_7H_2NO_5Ca(NH_4) . 2 H_2O$ entsteht beim Vermischen einer Lösung des Ammonsalzes mit Calciumchlorid. Von den Halogenderivaten der Chelidammsäure wurden dargestellt: *Bromchelidammsäure* $C_7H_3Br_2NO_5 . 2 H_2O$ durch Einwirkung von Brom auf die in Wasser vertheilte Säure. Sie krystallisirt aus heifsem Wasser in langen farblosen Nadeln oder Prismen, welche an der Luft verwittern und in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich sind. Beim Erhitzen spaltet sie 2 Mol. Kohlensäure ab und geht in ein bromhaltiges, leicht sublimirendes, aus perlmutterglänzenden Blättern bestehendes Amid über. Das *Silbersalz* $C_7HBr_2NO_5Ag_2$ durch Fällung der in Wasser gelösten Säure mit Silbernitrat erhalten, ist ein aus verfilzten Nadeln bestehender, in Wasser unlöslicher Niederschlag. *Chlorchelidammsäure* $C_7H_3Cl_2NO_5 . H_2O$, durch Einleiten von Chlor in die alkalische Lösung der Säure dargestellt, krystallisirt in feinen, durchsichtigen, büschelförmigen Nadeln, welche an der Luft verwittern und ein asbestartiges Aussehen erlangen. In Wasser löst sie sich leicht, in Alkohol etwas schwerer auf. Bei höherer Temperatur spaltet sie Kohlensäure ab unter Bildung eines gechlorten,

in Nadeln sublimirenden Amids. Das *Silbersalz* $C_7Cl_2NO_5Ag_3$ und das *Bleisalz* $(C_7Cl_2NO_5)_2Pb_3$ sind krystallinische Niederschläge. *Jodchelidammsäure* $C_7H_3J_2NO_5$ durch Eintragen von Jod in die alkalische Säurelösung erhalten, bildet eine aus langen feinen Nadeln bestehende filzartige Krystallmasse, die in warmem und kaltem Wasser leicht löslich, in Alkohol schwer und in Aether unlöslich ist. Bei gesteigerter Temperatur zersetzt sie sich unter Entwicklung von Joddämpfen. Erhitzt man Chelidammsäure auf 250°, so entsteht unter Kohlensäureabspaltung *Chelamid (Oxypyridin)* $C_5H_5NO$. Unmittelbar rein erhält man dasselbe, wenn man das Bleisalz der trockenen Destillation unterwirft. Es bildet sich auch beim Uebergiefsen der *Chelsäure*, welche bei der trockenen Destillation der Chelidonsäure als Anhydrid erhalten wird, mit concentrirtem überschüssigem Ammoniak. Es krystallisirt in Nadeln oder Prismen, die bei 62° schmelzen und an der Luft leicht verwittern. Das wasserfreie Amid schmilzt bei 95 bis 96°; es ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich. Wasser löst bei 15° „gleiche Theile" (?) auf. Mit Säuren vereinigt es sich zu schön krystallisirenden Verbindungen, beim Erhitzen mit Zinkstaub giebt es Pyridin. Das *Platinsalz* $(C_5H_5NO . HCl)_2PtCl_4 . H_2O$ wird in grofsen rhombischen dunkelgelben Säulen, welche an der Luft leicht verwittern und in Wasser leicht löslich sind, abgeschieden. Mit Quecksilberchlorid giebt das Amid die *Quecksilberverbindung* $C_5H_5NO . HgCl_2$, das *Chelamidchlorhydrat* $C_5H_5NO . HCl$ einen gleichfalls krystallinischen Niederschlag der *Verbindung* $C_5H_5NO . HCl . 2 HgCl_2$. Das Chelamid verbindet sich mit Silbernitrat zu einer in Wasser löslichen, in rhombischen Tafeln krystallisirenden *Silberverbindung* $C_5H_5NO . HNO_3 . AgNO_3$, welche beim Erhitzen schmilzt und dann explodirt. Erwärmt man chelidons. Anilin, so schmilzt es unter Kohlensäureentwicklung und die Schmelze besteht dann aus einem *Anilid* $C_{11}H_{19}NO_4 . 2 H_2O$. Dasselbe krystallisirt in Nadeln; in kaltem Wasser ist es schwer löslich, heifses Wasser löst jedoch beträchtliche Mengen davon auf und die heifs gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei. In Säuren löst es sich ohne Veränderung und wird

durch Wasser wieder abgeschieden. Mit Silbernitrat, Platinchlorid und Sublimat geht es keine Verbindungen ein. Bei der Umwandlung der Chelidonsäure mit Schwefelammon bildet sich neben Chelidammsäure in geringer Menge eine schwefelhaltige Säure, deren Calciumsalz sich durch seine grüne Farbe auszeichnet. Ferner entsteht bei der Abscheidung der Chelihydronsäure eine andere schwefelhaltige Säure, deren Salze roth gefärbt sind und endlich eine dritte schwefelenthaltende Verbindung bei der Behandlung des Calciumchelidonats mit Calciumhydrosulfid, deren krystallisirtes Calciumsalz durch Säuren in oxals. Kalk und einen flüchtigen, nach Asa foetida riechenden Körper zerfällt. Durch Jodwasserstoffsäure und amorphen Phosphor wird die Chelidonsäure in *Hydrochelidonsäure* übergeführt.

Nach E. Nölting und A. Collin (1) verbindet sich die *o-Pyridindicarbonsäure (Chinolinsäure)* mit Phenolen. Wird sie mit *Phenol* und Schwefelsäure auf 120° erhitzt, so bildet sich ein Condensationsproduct, das sich in Alkalien mit rother Farbe löst. Mit *Resorcin* condensirt sie sich schon ohne Zusatz eines Wasser entziehenden Mittels bei etwa 200° und liefert einen dem Fluorescein ähnlichen Körper, welcher bromirt einen eosinartigen rothen Farbstoff giebt.

W. H. Perkin jun. und C. Bernhart (2) haben das Studium der *Dehydracetsäure* (3) wieder aufgenommen. 1) Mischt man überschüssige *Hydroxylaminlösung* mit einer ziemlich concentrirten Lösung von dehydracets. Kali, so trübt sich die Flüssigkeit unter Abscheidung eines krystallinischen Körpers, welcher aus Alkohol umkrystallisirt eine farblose krystallinische Masse bildet. Die Verbindung besitzt die Zusammensetzung eines *Dehydracetoxims* $C_7H_8O_3C(NOH)$ : $C_8H_8O_4 + NH_2OH = C_7H_8O_3C(NOH) + H_2O$. Die alkoholische Lösung nimmt auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid eine intensiv purpurrothe Färbung an. 2) Wird die Lösung des Kaliumsalzes der Dehydracetsäure mit einem Ueberschusse einer ziemlich concentrirten Lösung von *Phenylhydrazin* und der berechneten Menge kohlens.

(1) Ber. 1884, 258. — (2) Ber. 1884, 1522. — (3) JB. f. 1876, 572, 604, 753; f. 1878, 707.

Kali's versetzt, so scheidet sich nach 24stündigem Stehen ein gelber, krystallinischer Niederschlag ab. $C_8H_8O_4 + C_6H_5NH-NH_2 = C_8H_8O_3N-NHC_6H_5 + H_2O$. Die aus Alkohol umkrystallisirte *Verbindung* $C_8H_8O_3N-NHC_6H_5$ bildet glänzende gelb gefärbte Tafeln, die bei 200° erweichen und bei 207° unter Zersetzung schmelzen. Sie löst sich in kohlens. Natron und Ammoniak in der Kälte schwer, leichter beim Erwärmen. Aufserdem entsteht noch bei der Reaction ein zweiter, bei 160° schmelzender Körper, der noch nicht untersucht ist. 3) Die Darstellung (1) der *Monobromdehydracetsäure* $C_8H_7BrO_4$ wurde so abgeändert, dafs keine Harzbildung auftrat. Reine Dehydracetsäure wurde in Portionen von 5 g in Chloroform gelöst, dann unter Zusatz von etwas Jod ein Ueberschufs von Brom zugegeben und das Product etwa 1/2 Stunde auf dem Wasserbade auf 50 bis 60° erwärmt. Nach dem Verdunsten des Chloroforms und Umkrystallisiren aus Alkohol bekommt man die Säure in langen farblosen Prismen, die bei 136 bis 137° schmelzen. Läfst man die Säure etwa 14 Tage mit einem Ueberschusse einer concentrirten alkoholischen Kalilösung bei 35 bis 40° stehen, so entsteht *Oxydehydracetsäure* $C_8H_7BrO_4 + KOH = C_8H_7(OH)O_4 + KBr$. Das Reactionsproduct wird in Wasser gelöst, filtrirt, das Filtrat angesäuert, wobei ein Gemenge von Oxy- und unveränderter Bromdehydracetsäure abgeschieden wird. Durch Chloroform wird die letztere Säure leicht ausgezogen. Der Rückstand, aus Alkohol umkrystallisirt, bildet eine mikrokrystallinische Masse. Die Oxysäure schmilzt bei 250 bis 255°, ist in heifsem Wasser schwer löslich, leicht löslich in Ammoniak und kohlens. Natron. Eisenchlorid erzeugt in einer alkoholischen Lösung eine intensiv roth-violette Färbung. Beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt die Säure unter Verkohlung. Das *Silbersalz* $C_8H_6O_5Ag_2$ stellt eine hellgelbe, amorphe Masse dar. Die zweibasische Natur der Säure bedarf jedoch noch einer Bestätigung. 4) Wird Oxydehydracetsäure mit einem Ueberschusse von Essigsäureanhydrid 2 Stunden gekocht, nach dem Abkühlen mit Wasser versetzt

(1) Oppenheim und Precht, JB. f. 1876, 578.

und mit Aether ausgeschüttelt, so hinterbleibt beim Verdunsten desselben eine farblose krystallinische Masse, das *Acetat* der *Oxydehydracetsäure* $C_8H_7O_4(O-C_2H_3O)$. Es schmilzt bei 165 bis 167°, ist in Alkohol und Benzol ziemlich leicht, in Aether und Schwefelkohlenstoff dagegen schwer löslich. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine schwachgelbe Färbung. Beim Kochen mit Wasser oder Alkohol wird es zersetzt unter Rückbildung von Oxydehydracetsäure. 5) Bei der Einwirkung von *Alkalien* (1) auf *Dehydracetsäure* in der Kälte entsteht zunächst *Acetylessigsäure* : $C_8H_8O_4 + 2H_2O = 2CH_3CO-CH_2-COOH$. Letztere wird dann durch Kochen mit Alkalien sofort in Aceton und Essigsäure zerlegt. Reine Dehydracetsäure wurde mit ziemlich concentrirtem alkoholischem Kali gemischt und etwa 14 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen; das Product wurde mit Wasser versetzt, mit verdünnter Schwefelsäure und Eis gemischt, wobei sich unveränderte Säure ausschied, welche durch Filtriren entfernt wurde. Wurde dann das Filtrat mit Aether ausgezogen und derselbe bei niedriger Temperatur verdunstet, so hinterblieb eine kleine Menge eines in Wasser leicht löslichen dicken Oeles. Auf Zusatz von Eisenchlorid entstand in der wässerigen Lösung desselben eine prachtvoll violette Färbung. Wurde das Oel mit Wasserdämpfen destillirt, so konnte im Destillat Aceton nachgewiesen werden.

R. Michael (2) hat durch *Oxydation* der *Collidinmonocarbonsäure*, aus Collidindicarbonsäureäther bereitet, eine Reihe von *Pyridincarbonsäuren* synthetisch erhalten. *Collidindicarbonsäureäther*, nach der Methode von Hantzsch (3) dargestellt, wird mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler erwärmt, das gebildete Kaliumsalz mit Salzsäure zersetzt und die *Collidindicarbonäthersäure* $C_5(CH_3)_3N(COOC_2H_5)COOH$ mit Alkohol ausgezogen. Die Aethersäure krystallisirt aus Wasser in langen glänzenden Prismen mit 2 Mol. Krystallwasser, welche bei 120° entweichen. Sie ist

(1) JB. f. 1876, 572; vgl. das Verhalten der *Dehydrobenzoylessigsäure*, dieser JB., weiter unten. — (2) Ann. Chem. 225, 121. — (3) JB. f. 1882, 491; f. 1883, 667.

leicht löslich in kaltem Wasser und heifsem Alkohol, sehr schwer in Aether und schmilzt bei 157°. Das *Silbersalz* $(C_{12}H_{14}NO_4)_2$ $HAg . H_2O$ scheidet sich beim Kochen der Säure mit Silberoxyd in kleinen glänzenden, monoklinen, luftbeständigen Prismen ab, welche bei 120° ihr Wasser verlieren. Das *Zinksalz* $(C_{12}H_{14}NO_4)_2Zn . 5 H_2O$, durch Kochen der wässerigen Lösung der Aethersäure mit Zinkoxyd oder Zinkcarbonat dargestellt, bildet lange, glashelle, in heifsem Wasser leicht, in kaltem schwer lösliche Prismen, welche an der Luft verwittern. Das *Cadmiumsalz* $(C_{12}H_{14}NO_4)_2Cd . 4 H_2O$, auf dieselbe Art bereitet, schiefst in seidenglänzenden Prismen an, welche bei 120° ihr Wasser verlieren und dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das Zinksalz zeigen. Das *Kupfersalz* $(C_{12}H_{14}NO_4)_2Cu$ stellt ein violettes Pulver, bestehend aus mikroskopischen Schüppchen, dar. Das *Calciumsalz* $(C_{12}H_{14}NO_4)_2Ca . 3 H_2O$ scheidet sich in aus feinen Nädelchen bestehenden Krystallkrusten aus, welche bei 180° ihr Wasser verlieren und leicht löslich in Wasser und Alkohol sind. Das *Baryumsalz* $(C_{12}H_{14}NO_4)_2Ba$ wird aus Alkohol mit 1 Mol., aus Wasser mit 3 Mol. Wasser erhalten. Das *Kaliumsalz* krystallisirt in strahligen, zerfliefslichen Massen. Das *Chlorhydrat* $C_{12}H_{15}NO_4^* . HCl$ wird in durchsichtigen, dicken, würfelähnlichen Krystallen erhalten, welche bei 178° unter Salzsäureabgabe schmelzen. Es ist sehr leicht löslich in heifsem Alkohol und Wasser. Das *Platindoppelsalz* $(C_{12}H_{15}NO_4 . HCl)_2 . PtCl_4 . 2 H_2O$ krystallisirt aus Alkohol in rothen, stark glänzenden Tafeln, aus Wasser, worin es leicht löslich ist, in grofsen breiten Prismen. Das wasserfreie Salz schmilzt bei 219°. Bei der trockenen Destillation der Aethersäure geht unter Kohlensäureentwickelung *Collidinmonocarbonsäureäther* $C_5H(CH_3)_3N{-}COOC_2H_5$ als ein farbloses, schwach aromatisch riechendes, bei 255 bis 256° siedendes Oel über, welches bei 15° ein spec. Gewicht 1,0315 hat und in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform sich leicht löst. Sein *Platindoppelsalz* $(C_{11}H_{15}NO_2 . HCl)_2 . PtCl_4$ krystallisirt in dicken rothgelben, in Wasser leicht löslichen Prismen, welche bei 193° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmelzen. Der Aether vereinigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit

Jodmethyl zu einer in langen seidenglänzenden Nadeln krystallisirenden *Jodmethylverbindung* $C_{11}H_{15}NO_2 . CH_3J$, welche sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether ist und bei 128° schmilzt. Der Aether wird durch längeres Erwärmen mit alkoholischem Kali verseift und die freie *Collidinmonocarbonsäure* $C_9H_{11}NO_2 . 2 H_2O$ in kurzen, in Wasser sehr leicht löslichen Prismen erhalten, welche bei 100° ihr Wasser verlieren. Die Säure schmilzt bei 110°, wasserfrei erst bei 155°. Das *Kaliumsalz* $C_9H_{10}NO_2K$ stellt ein gelbliches, zerfliefsliches Pulver, das *Calciumsalz* $(C_9H_{10}NO_2)_2Ca . H_2O$ ein in Wasser lösliches, schlecht krystallisirendes Pulver dar. Das *Chlorhydrat* $C_9H_{11}NO_2 . HCl$ bildet glänzende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln oder Prismen, das *Platindoppelsalz* $(C_9H_{11}NO_2 . HCl)_2 . PtCl_4 . H_2O$ dicke, gelbrothe, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Tafeln. Durch Oxydation mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat geht die Collidincarbonsäure in *Lutidindicarbonsäure* über : $C_9H_{10}NO_2K + 2 KMnO_4 = C_9H_7NO_4K_2 + 2 MnO_2 + KOH + H_2O$. Die vom Braunstein abfiltrirte Lösung wird mit Salpetersäure neutralisirt, sodann mit Bleinitrat versetzt und der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Säure krystallisirt aus Wasser in glänzenden Prismen mit $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser, welche schon an der Luft dasselbe verlieren, ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem leichter löslich, fast unlöslich in Alkohol und Aether. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 245°. Silbernitrat erzeugt eine gelatinöse Fällung, welche beim Kochen krystallinisch wird. Bleinitrat scheidet rhombische Tafeln aus. Das *Calciumsalz* $C_9H_7NO_4Ca$ stellt undeutlich krystallinische, in Wasser leicht lösliche Krusten, das *Magnesiumsalz* $C_9H_7NO_4Mg . 3 H_2O$ krystallinische Rinden dar. Das *Platindoppelsalz* $(C_9H_9NO_4 . HCl)_2 PtCl_4 . 6 H_2O$ bildet goldglänzende rhombische Schüppchen, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Die zweite durch Oxydation der Collidincarbonsäure mit 4 Mol. Kaliumpermanganat entstehende Säure ist die *Picolintricarbonsäure* $C_5H(CH_3)N(COOH)_3 . 2 H_2O$, feine weifse Nadeln, welche ihr Krystallwasser bei 100° verlieren. Auf 210 bis 220° erhitzt,

färbt sie sich schwarz und schmilzt bei 238° unter starkem Schäumen. Das *Silbersalz* $C_9H_4NO_6Ag_3$ ist ein voluminöser, lichtbeständiger Niederschlag. Das *Baryumsalz* $(C_9H_4NO_6)_2Ba_3$ ist ein amorphes, sandiges Pulver. Die Picolintricarbonsäure verbindet sich nicht mit Mineralsäuren und liefert auch kein Platindoppelsalz. — Beim Erwärmen der Collidincarbonsäure mit 6 Mol. Permanganat entsteht als letztes Oxydationsproduct die *Pyridintetracarbonsäure* $C_5HN(COOH)_4 . 2 H_2O$. Die durch Zersetzung des Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff gewonnene, in feinen Nadeln krystallisirende Säure ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol und Aether schwer löslich und schmilzt bei 188° ohne sich zu färben unter starkem Schäumen. Die Lösung der freien Säure giebt mit Eisenchlorid einen gelblichen, flockigen Niederschlag, mit Chlorbaryum eine starke, weifse Fällung des *Baryumsalzes* $C_9HNO_8Ba_2 . 2^1/_2 H_2O$. Kupferacetat oder Kupfersulfat geben mit nicht zu verdünnten Lösungen sofort hellblaugrüne, in Wasser und Essigsäure unlösliche Fällungen des *Kupfersalzes* $C_9HNO_8Cu_2 . 2^1/_2 H_2O$. Silbernitrat erzeugt einen gelatinösen Niederschlag, welcher sich am Lichte dunkel färbt. Beim Erhitzen zersetzt sich das Silbersalz plötzlich, indem es verglimmt.

E. J. Jones (1) untersuchte das Verhalten der *α-Methylpropyl-β-oxybuttersäure* beim Erhitzen. Die Säure wurde aus *Methylpropylacetessigäther* $C_{10}H_{18}O_3$, einer öligen Flüssigkeit, welche bei 215 bis 217° siedet und bei 17° das spec. Gewicht 0,9575 hat, bereitet. Zu 10 g des Aethers, in 100 g Alkohol gelöst, wurde die doppelte Menge vierprocentigen Natriumamalgams in kleinen Portionen hinzugegeben und aus den erhaltenen, nicht krystallisirenden Natriumsalzen wurde durch Ansäuern ein gelbliches Oel abgeschieden, welches mit Wasser und Zinkcarbonat erwärmt das *Zinksalz* $(C_8H_{15}O_3)_2Zn$ der Säure lieferte. Dasselbe ist in heifsem Wasser weniger löslich als in kaltem. Durch Zersetzen des Salzes mit Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether hinterbleibt nach dem Abdestilliren desselben die Säure,

(1) Ann. Chem. 226, 287.

welche nun der trockenen Destillation unterworfen wurde. Bei 170° beginnt die Zersetzung und es destillirt *Acetaldehyd* über, während der Rückstand erst bei 190° siedet. Das hierbei erhaltene Destillat erwies sich nach der Analyse des *Silbersalzes* $C_6H_{11}O_2Ag$ als *Methylpropylessigsäure.* Durch Kochen des Methylpropylacetessigäthers mit einer verdünnten alkoholischen Kalilauge wird derselbe zersetzt unter Bildung von *Methylpropylaceton* und *Methylpropylessigsäure.* Das nach der Gleichung $CH_3CO-C(CH_3, C_3H_7)-COOC_2H_5 + 2 NaOH = CH_3-CO-CH(CH_3,C_3H_7) + Na_2CO_3 + C_2H_5OH$ entstehende Keton ist ein farbloses, leicht bewegliches Oel, welches bei 142 bis 147° siedet.

A. Albitzky (1) hat aus der β-Dipropyläthylenmilchsäure nach zwei auf Wasserentziehung beruhenden Methoden die *β-Dipropylacrylsäure* $(C_3H_7)_2=C=CH-COOH$ erhalten. Es wurde entweder zu etwas mehr als 2 Mol. Phosphorchlorür die ätherische Lösung von 3 Mol. *β-Dipropyläthylenmilchsäure* in kleinen Portionen hinzugefügt, am Rückflufskühler erwärmt, das Product mit Wasser zersetzt und die Säure mittelst Aether ausgezogen, oder nach der zweiten Methode die β-Dipropyläthylenmilchsäure mit Schwefelsäure destillirt und die erhaltene Säure mittelst ihres Zinksalzes gereinigt. Sie ist eine harte, weiſse, krystallinische Substanz, welche sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol löst. Aus Benzol krystallisirt sie in radial gruppirten Nadeln, welche bei 80 bis 81° schmelzen und bei 73° erstarren. Die Salze wurden durch Sättigen der Säure mit den Carbonaten dargestellt. Das *Kalium-* und *Natriumsalz* sind nicht krystallisirende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Syrupe. Das *Lithiumsalz* $C_9H_{15}O_2Li . 2 H_2O$ scheidet sich aus Alkohol in kugeligen Aggregaten aus, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Das *Calciumsalz* $(C_9H_{15}O_2)_2Ca . H_2O$, aus Alkohol in radial gruppirten Nadeln krystallisirend, und das *Baryumsalz* $(C_9H_{15}O_2)_2Ba . H_2O$ sind beide in Wasser schwer löslich. Das *Zinksalz* ist in Wasser und Alkohol fast unlöslich. Das schwerlösliche *Kupfersalz* bil-

(1) J. pr. Chem. [2] **29**, 209; Ber. 1884, 16 (Ausz.).

det dendritische Aggregate, das *Bleisalz* $(C_9H_{15}O_2)_2Pb . 2^1/_2 H_2O$ mikroskopische, in Alkohol leicht lösliche Nadeln. Das *Silbersalz* ist in Wasser unlöslich.

A. W. Hofmann (1) hat jetzt die bei der Darstellung der primären Alkylamine, welche durch die Einwirkung von Brom in alkalischer Lösung auf *Amide* erhalten werden (2), als Nebenproduct auftretenden *Nitrile* näher untersucht. Es entstehen hierbei die den Aminen entsprechenden Nitrile. Der Versuch wurde mit dem Amide der Nonoxylsäure durchgeführt. Läfst man eine Mischung von 3 Mol. Brom und 1 Mol. *Nonylamid* möglichst schnell in eine 10procentige Natronlauge einfliefsen und destillirt das Nitril mit den Wasserdämpfen über, so erhält man eine gelbe, bei 198 bis 200° siedende Flüssigkeit, welche als *Octonitril* erkannt wurde: $C_8H_{17}CONH_2 + 3 Br_2 + 8 NaOH = C_7H_{15}CN + 6 NaBr + Na_2CO_3 + 6 H_2O$. Die Ausbeute an Nitril beträgt 25 bis 30 Proc. Das Nitril geht leicht durch 24stündiges Stehen mit dem gleichen Gewichte concentrirter Schwefelsäure in *Octylamid* $C_7H_{15}CONH_2$ über. Dasselbe schmilzt bei 105 bis 106° und ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heifsem etwas leichter löslich. Der aus diesem Amide, einerlei, ob letzteres aus Fuselölcaprylsäure oder Nonoxylsäure gewonnen worden war, durch alkalische Bromlösung erhaltene gemischte *Harnstoff* $CO=[-NH(C_7H_{15}), -NH(C_8H_{15}O)]$ zeigte jetzt auch einen anderen Schmelzpunkt, nämlich 100 bis 102° (3). Die aus dem Nitril erhaltene *Octoxylsäure* schmilzt bei 13 bis 14° und siedet bei 234 bis 235°. Zu ganz denselben Körpern, Amid und gemischtem Harnstoff, mit denselben Constanten gelangt man, wenn man von den Octoxylsäuren des Heracleum- oder Cocosnufsöles ausgeht. Mit Hilfe einer alkalischen Bromlösung kann man daher von den höheren Fettsäuren zu den nächst niedrigeren gelangen und wurde dieser Versuch von der *Nonoxyl-* bis zur *Quintoxylsäure* durchgeführt. Die beobachteten Siedepunkte der Nitrile und Schmelzpunkte der

(1) Ber. 1884, 1406. — (2) JB. f. 1882, 469 (vgl. auch diesen JB. S. 1079 f.). — (3) JB. f. 1882, 807; daselbst, S. 808 Z. 18 lies 100 statt 120, Z. 21 120 statt 100.

Amide sind folgende : bei der *Septoxylsäure* 170 bis 180° beziehungsweise 95 bis 96°, bei der *Sextoxylsäure* 150 bis 155° und 100°, endlich bei der *Quintoxylsäure* 138 bis 142° und 101 bis 102° (?) Je mehr man aber in der Reihe niedersteigt, desto mehr tritt die Nitrilbildung gegen die Aminbildung zurück.

F. Krafft und J. Bürger (1) haben einige höhere *Homologe* des *Acetylchlorids* untersucht und für die Säurechloride, sowie auch für die Phenyl- und p-Kresyläther dieser höheren Fettsäuren eine charakteristische, regelmäfsige Zunahme des Schmelz- und Siedepunktes (bei 15 mm Druck) gefunden. Das *Laurylchlorid* $C_{12}H_{23}OCl$ bildet eine wasserhelle Flüssigkeit vom Siedepunkt 142,5°, welche beim Abkühlen krystallinisch erstarrt und bei — 17° wieder schmilzt. Durch Erwärmen molekularer Mengen von Chlorid und Phenol, resp. p-Kresol wurden *Phenyllaurinat* $C_{18}H_{28}O_2$, welches aus Weingeist in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt, bei 24,5° schmilzt und bei 210° siedet, und *p-Kresyllaurinat* $C_{19}H_{30}O_2$, das bei 28° schmilzt und bei 219,5° siedet, erhalten. Das *Myristylchlorid* $C_{14}H_{27}OCl$ schmilzt bei — 1° und ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Der Siedepunkt liegt bei 168°. Das in der angegebenen Weise dargestellte *Phenylmyristat* $C_{20}H_{32}O_2$ besafs den Schmelzpunkt 36° und Siedepunkt 230°, das *p-Kresylmyristat* $C_{21}H_{34}O_2$ den Schmelzpunkt 39° und Siedepunkt 239,5°.

R. H. Chittenden und H. E. Smith (2) haben Ihre umfangreichen Studien über *Palmitinsäure* und *Palmitine* mitgetheilt. Reine Palmitinsäure wurde aus dem Wachse von *Myrica cerifera*, welches nach Moore zu $^1/_5$ aus Palmitin und zu $^4/_5$ aus Palmitinsäure neben einer kleinen Menge Laurin resp. Laurinsäure besteht, durch Verseifung mittelst Natronlauge erhalten. Nach dem Erkalten wurde die auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmende körnige Masse abgenommen, in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure zersetzt. Die Säure wurde dann in 95procentigem Alkohol gelöst und die beim Erkalten erhaltenen Krystalle aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Palmitinsäure lag bei

(1) Ber. 1884, 1378. — (2) Am. Chem. J. 6, 217.

61,5 bis 62,05°, der Erstarrungspunkt bei 59,5 resp. 60,05°. Die Löslichkeit in absolutem Alkohol beträgt bei 19,5° 9,209 bis 9,428 Proc. Die quantitative Bestimmung der *Palmitinsäure* wurde nicht durch Fällung mittelst Calcium- oder Baryumchlorid oder Bleiacetat ausgeführt, da Sie fanden, daſs diese Salze der Palmitinsäure durch Wasser und essigsäurehaltigen Alkohol Zersetzung erleiden und ferner von absolutem Alkohol, wie Versuche lehrten, in nicht unbeträchtlicher Menge gelöst werden. Die Säure wurde vielmehr nach der Verseifung durch Salzsäure abgeschieden, mit Wasser gewaschen, in absolutem Alkohol gelöst und nach dem Verjagen des letzteren gewogen. Die Synthese eines der drei *Palmitine* aus Glycerin und Säure konnte nicht erreicht werden, sondern es wurde stets eine Mischung aller drei Palmitine erhalten, welche dann durch Alkohol getrennt werden können. Die Löslichkeit der drei Palmitine in absolutem Alkohol (spec. Gew. 0,787) ergab folgende Zahlen : 100 Theile Alkohol lösen bei 21° 0,0053 bis 0,0043 Theile Tripalmitin, bei 20° und 27° 0,2097 resp. 0,5040 Theile Dipalmitin und bei 21° oder 22,5° 4,1351 bez. 5,3060 Theile Monopalmitin. *Monopalmitin* krystallisirt aus Aether in rhombischen Platten, aus Alkohol in kugeligen Krystallen, schmilzt bei 63° und erstarrt bei 62$^1/_4$ bis 62$^3/_4$°. *Dipalmitin* schieſst aus Aether in warzigen Massen, aus Alkohol in gekrümmten, zu verzweigten Gruppen vereinigten Nadeln an, welche bei 61° schmelzen und bei 57° erstarren. *Tripalmitin* bildet keine gut ausgebildeten Krystalle, schmilzt bei 62° und erstarrt bei 45,5°.

A. Schweizer (1) hat zur Vervollständigung der Reihe der höheren Fettsäuren *Octdecyl-* und *Nondecylcarbonsäure* dargestellt und diese mit den natürlich vorkommenden Gliedern verglichen. Zur Bereitung der Arachinsäure wurde *Arachisöl* verseift, die Fettsäuren durch Salzsäure abgeschieden, durch Pressen von der beigemengten Oel- und Hypogeasäure befreit und sodann in bekannter Weise mittelst Alkohol und Salzsäuregas ätherificirt. Die an der Oberfläche sich abscheidenden Aether

(1) Arch. Pharm. [3] 22, 753.

werden abgenommen, mit heifsem Wasser gewaschen und das so gereinigte Aethergemisch der fractionirten Destillation in luftverdünntem Raume unterworfen, wobei zuerst Aethylpalmitinat, hierauf *Aethylarachinat* $C_{20}H_{39}O_2-C_2H_5$ übergeht. Letzteres siedet bei 295 bis 298° (100 mm Druck) und schmilzt bei 49,5°. *Methylarachinat* $C_{20}H_{39}O_2-CH_3$, welches bei 284 bis 286° (100 mm) siedet und bei 53° schmilzt, eignet sich besser zur Trennung der Talgsäuren, weil es nicht so leicht bei der Destillation Zersetzung erleidet, wie der Aethyläther. Durch Verseifung der beiden Aether erhält man die *Arachinsäure* $C_{20}H_{40}O_2$ vom Schmelzpunkt 75,5°. Der Versuch, von der Arachinsäure zur Stearinsäure mittelst Oxydation gemischter Ketone zu gelangen, war nicht ausführbar, wohl aber konnte *Nondecylcarbonsäure* $C_{19}H_{39}-COOH$ synthetisch erhalten werden, indem man *Stearylaldehyd* mittelst Zinkstaub und Eisessig in *Octdecylalkohol* verwandelte, letzteren mit gelbem Phosphor und Jod in das Octdecyljodid überführte und daraus nach der Methode von Conrad und Limpach Octdecylacetessigäther bereitete, welcher beim Verseifen mit alkoholischem Kali die freie Säure lieferte. *Octdecyljodid* $C_{18}H_{37}J$ krystallisirt aus Petroleumäther in kleinen, glänzend weifsen Blättchen, schmilzt bei 42 bis 43° und färbt sich am Lichte erst nach längerer Zeit braun. Die Nondecylcarbonsäure erwies sich identisch mit der *Arachinsäure*, welche somit als nächst höheres Glied der Stearinsäure normale Constitution besitzt. Durch Erhitzen von Octdecyljodid mit Quecksilbercyanid während einiger Stunden auf 120° und Verseifen des erhaltenen Cyanids mit alkoholischer Kalilauge gewinnt man normale *Nondecylsäure (Octdecylcarbonsäure)* $C_{18}H_{37}-COOH$ in kleinen silberglänzenden Blättern (aus Alkohol), welche bei 297 bis 299° (100 mm) sieden und bei 66,5° schmelzen. Das *Silbersalz* $C_{19}H_{37}O_2Ag$, durch Fällen der mit Ammoniak neutralisirten alkoholischen Säurelösung mit Silbernitrat erhalten, bildet einen weifsen, amorphen Niederschlag, welcher aus Alkohol in kleinen, glänzenden, ziemlich lichtbeständigen Kryställchen anschiefst. Das *Calciumsalz* $(C_{19}H_{37}O_2)_2Ca$ und das *Barymsalz* $(C_{19}H_{37}O_2)_2Ba$, in gleicher Weise wie das Silbersalz erhalten,

sind weiſse, krystallinische Fällungen. Das *Kupfersalz* $(C_{19}H_{27}O_2)_2Cu$ ist frisch gefällt ein amorpher, blaugrüner Niederschlag, welcher bei längerem Stehen mit der Flüssigkeit krystallinisch wird. Es löst sich in kochendem Alkohol und scheidet sich daraus in kleinen Krystallen ab.

---

### Säuren der aromatischen Reihe.

C. Zulkowsky (1) machte eine vorläufige Mittheilung über *Farbstoffe*, welche beim Erhitzen von *aromatischen Säuren* mit *Phenolen* und wasserentziehenden Substanzen (Schwefelsäure, Zinkchlorid, Zinnchlorid) entstehen. Bei Anwendung von p-Oxybenzoësäure oder Salicylsäure und Phenol verläuft die Reaction sehr träge, schnell dagegen mit mehratomigen Phenolen. *Benzoësäure* (1 Mol.) und *Resorcin* (2 Mol.) liefern bei 6 bis 8 stündigem Erhitzen mit dem dem Resorcin gleichen Gewicht Chlorzink auf 170 bis 180° oder dreistündigem Erhitzen mit eben demselben Gewicht Schwefelsäure auf 130 bis 135° einen Farbstoff, der nach dem Auswaschen mit Wasser eine cantharidenglänzende Masse darstellt. Aus 50 procent. Weingeist wird er in Krystallen erhalten, deren goldgelbe alkoholische Lösung hellgrün fluorescirt, besonders auf Zusatz von Alkalien. Er soll mit Döbner's (2) *Resorcinbenzeïn* identisch sein. Aus Benzoësäure und *Orcin* wird in derselben Weise ein goldgelber Farbstoff erhalten, dessen weingeistige Lösung dunkelgrün fluorescirt und der aus Eisessig krystallisirt werden kann; ebenso aus Benzoësäure und *Pyrogallol* ein Körper, der aus heiſsem Wasser in Krystallen erhalten wird, die an sich farblos zu sein und ihre eigenthümliche braunrothe Färbung nur einem Ueberzuge (Oxydationsproduct?) zu verdanken scheinen. *Salicylsäure* und Resorcin liefern beim Erhitzen mit Chlorzink oder Schwefelsäure auf 130 bis 140° einen braunrothen Farbstoff, der aus verdünntem

(1) Monatsh. Chem. 5, 221. — (2) JB. f. 1880, 616.

Weingeist krystallisirt erhalten wird; die alkoholische Lösung ist rothgelb und zeigt eine grüne Fluorescenz, welche durch Ammoniak ungemein intensiv wird.

N. Menschutkin (1) hat im Anschluſs an Seine (2) Untersuchung über die Bildung und Zersetzung des Acetanilids die Bildung der *Säureamide* aus den Ammoniumsalzen näher untersucht. Letztere, deren Reindarstellung beschrieben wird (3), wurden in zugeschmolzenen Röhren bei bestimmten Temperaturen bestimmte Zeit erhitzt und sodann das verbliebene Ammoniumsalz nach der von Menschutkin (4) beschriebenen Methode durch Titriren in alkoholischer Lösung mit Natronhydrat unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator bestimmt. Am genauesten wurde die *Amidirung der Essigsäure* verfolgt. Bei 100° ist nach einer Stunde eine Entstehung des Amids nicht wahrzunehmen, dieselbe erfolgt bei etwa 110°, verläuft aber selbst bei 125° noch sehr langsam, wie folgende Reihe zeigt, in welcher wie in den späteren angegeben wird, wie viel Proc. *Acetamid* sich nach Verlauf der betreffenden Zeit aus dem Ammoniumacetat gebildet haben :

| 1 | 12 | 24 | 48 | 156 | 240 | 288 | 336 | 408 St. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 6,33 [1]) | 49,57 | 57,47 | 68,26 | 74,65 | 74,82 | 75,07 | 75,15 [2]) | 75,30 |

[1]) Mittel aus vier Versuchen. — [2]) Mittel aus zwei Versuchen.

Die *Anfangsgeschwindigkeit,* d. h. die nach einer Stunde amidirte Menge ist also sehr klein (6,33). Die Geschwindigkeit wächst dann (5) und wird nach etwa 156 Stunden null, d. h. die Reaction hat eine *Grenze,* welche durch die entgegengesetzte Reaction, Zersetzung des Acetamids durch das entstandene Wasser, bedingt wird. Die folgende Tabelle zeigt den Einfluſs der Temperatur bei der Bildung des Acetamids :

(1) J. pr. Chem. [2] [illegible], 422. — (2) JB. f. 1882, 515. — (3) Menschutkin lieſs die Ammoniumsalze geraume Zeit unter öfterem Zerkleinern neben Kalkhydrat und Ammoniumcarbonat verweilen; ein constantes Gewicht wird derart übrigens nicht erreicht. — (4) JB. f. 1883, 25. — (5) Aus der Tabelle ist dieſs nicht zu ersehen. *S.*

| Temp. | 1 | 4 | 8 | 12 | 24 | 40 | 72 | 144 | 192 | 240 Stunden |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 140° | 21,36 | — | — | — | — | — | — | 77,54 | 78,26 | 78,10 |
| 155° | 50,90 | 78,12 | 79,99 | 80,00 | 80,58 | — | 80,91 | 81,48 [1] | 81,36 [1] | 81,57 |
| 182,5° | 78,31 | — | — | 82,60 | 82,47 [1] | 83,10 | — | — | — | — |
| 212,5° | 82,83 | — | — | 83,26 | 84,20 [1] | 84,05 | — | — | — | — |

[1] Mittel aus zwei Versuchen.

Die Anfangsgeschwindigkeit steigt mit steigender Temperatur sehr schnell an, die Beschleunigung der Geschwindigkeit ist jedoch keine gleichförmige, sondern erreicht bei etwa 155° ein Maximum. Sie ist bei

| 154° | 155° | 156° |
|---|---|---|
| 48,1 | 50,9 | 52,4 |

und daher in der Nähe dieser Temperatur schon von kleinen Schwankungen der letzteren stark beeinflufst. Auch die Grenze steigt etwas mit steigender Temperatur. Die folgende Tabelle enthält die *Anfangsgeschwindigkeit* der Amidirung der einbasischen gesättigten Fettsäuren für verschiedene Temperaturen:

| Säure | 125° | 140° | 155° | 182,5° | 212,5° |
|---|---|---|---|---|---|
| Ameisensäure . . . | 28,41 | — | 57,46 | — | — |
| Essigsäure . . . . | 6,33 | 21,36 | 50,90 | 78,62 (1) | 82,83 |
| Propionsäure . . . | — | — | 50,98 | — | — |
| Buttersäure . . . . | — | — | 42,46 | — | 82,24 |
| Isobuttersäure (2) . . | 0,00 | 17,20 | 37,09 | 74,82 | 81,51 |
| Capronsäure . . . | 4,74 | — | 48,17 | 76,07 | 80,78 |

Für Säuren von gleicher Structur nimmt also mit steigendem Mol.-Gewicht die Anfangsgeschwindigkeit ab und zwar bei niederen Temperaturen relativ stärker als bei höheren. Die secundäre Isobuttersäure besitzt eine viel kleinere, als die primäre Buttersäure. Um auch tertiäre Säuren vergleichen zu können,

(1) Weiter oben zu 78,81 angegeben. — (2) Das *Ammoniumisobutyrat* unterscheidet sich von dem äufserst zerfliefslichen *Butyrat* durch seine geringe Zerfliefslichkeit. Die Dämpfe der Isobuttersäure und Ammoniakgas geben centimetergrofse äufserst dünne irisirende Blättchen.

wurde die Anfangsgeschwindigkeit der Amidirung folgender aromatischer Säuren bei 155° bestimmt :

Benzoësäure . . . . . 0,75 (Mittel aus zwei Versuchen),
Phenylessigsäure . . 36,4 ( „ „ „ „ ),
Anissäure . . . . . . 3,8 ( „ „ „ „ ).

Die tertiären Säuren zeigen also die kleinste Anfangsgeschwindigkeit, während die primäre Phenylessigsäure fast denselben Werth wie Isobuttersäure zeigt. Bezüglich der *Grenze* der Amidirung der verschiedenen Säuren sind in nachstehender Tabelle die Mittelzahlen (unter Fortlassung der einzelnen Werthe für verschiedene Erhitzungszeit) für die Temperaturen 125°, 155°, 182,5° und 212,5° angegeben :

| Säure | 125° | 155° | 182,5° | 212,5° |
|---|---|---|---|---|
| Ameisensäure . . . | 52,22 | — | — | — |
| Essigsäure . . . . | 75,10 | 81,46 | 82,82 | 84,04 |
| Propionsäure . . . | — | 84,71 | 84,26 | 85,43 |
| Buttersäure . . . . | — | 84,13 | — | Zersetzung |
| Isobuttersäure . . . | 77,87 | 84,67 | 83,79 | Zersetzung |
| Capronsäure . . . . | 78,06 | 84,83 | Zersetzung | Zersetzung |
| Benzoësäure . . . . | — | ? | — | — |
| Phenylessigsäure . . | — | 81,5 | — | — |
| Anissäure . . . . | — | ? | — | — |

Bei der Ameisensäure ist die Grenze nur bei 125° bestimmt, weil bei längerem Erhitzen auf 155° tiefere Zersetzung eintritt. Sie ist die kleinste unter den homologen Säuren. Bei den anderen Säuren giebt sich die oben vermerkte „Zersetzung“ durch Zurückgehen der Grenze zu erkennen. Für die Benzoësäure und Anissäure konnte die Grenze wegen der ungemein kleinen Geschwindigkeit der Amidirung nicht bestimmt werden. Was den Einfluſs der *Isomerie* auf die Grenze der Amidirung betrifft, so kommt Menschutkin zu dem Schluſs, daſs ein solcher nicht besteht. Zum Schluſs weist Er auf den vollkommenen Parallelismus der Amidirungscoëfficienten der untersuchten Säuren zu ihren Aetherificirungscoëfficienten hin und zeigt die Beziehungen derselben zu den Affinitätsconstanten Ostwald's (JB. f. 1883, 21). Des Näheren muſs hier auf die Abhandlung und diesen JB. S. 154 f. verwiesen werden.

O. Jacobsen (1) fand in dem in der sublimirten *Benzoësäure* aus *Benzoëharz* enthaltenen und beim Lösen der Säure in kohlens. Natron zurückbleibenden „Brenzöle" folgende Körper auf : Benzoësäuremethyläther, Benzoësäurebenzyläther, Brenzcatechin, Guajacol, Acetylguajacol, Benzoylguajacol (?), Vanillin und Benzophenon. Zimmtsäurederivate waren nicht vorhanden. Die auf dem Gehalt an *Brenzcatechin* beruhende Fähigkeit der Harzbenzoësäure, ammoniakalische Silberlösung zu reduciren, dürfte für jetzt das beste Mittel zu ihrer Unterscheidung von anderer Benzoësäure bilden.

W. H. Greene (2) berichtete über das Verhalten des *Acetobenzoësäureanhydrids* gegen Chlorwasserstoff und Chlor. Eine Mittheilung gleichen Inhalts ist schon vier Jahre früher erschienen (3).

C. A. Bischoff und C. Rach (4) erkannten bei näherer Untersuchung des Reactionsproductes von *o-Nitrobenzoylchlorid* auf *Natriummalonsäureäther*, dafs dasselbe nicht, wie Bischoff (5) meinte, o-Nitrobenzoylmalonsäureäther, sondern *Di-o-nitrobenzoylmalonsäureäther* $[C_6H_4(NO_2)CO]_2C(COOC_2H_5)_2$ sei; bei seiner Bildung mufs also, da molekulare Mengen angewendet waren, die Hälfte des Malonsäureäthers regenerirt werden und wurde derselbe auch in den Mutterlaugen nachgewiesen. Der Schmelzpunkt der obigen Verbindung wurde durch Umkrystallisiren auf 93° gebracht; sie krystallisirt aus Alkohol in rautenförmigen Tafeln. Ihre alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Durch Vermischen derselben mit einer Lösung von Natriumäthylat entsteht eine citrongelbe Flüssigkeit, aus welcher durch Aether gelbe glänzende Krystalle von *Natrium-o-nitrobenzoylmalonsäureäther* $C_6H_4(NO_2)CO-CNa(COOC_2H_5)_2$ abgeschieden werden, während die Lösung o-Nitrobenzoësäureäther enthält: $[C_6H_4(NO_2)CO]_2C(COOC_2H_5)_2 + NaOC_2H_5 = C_6H_4(NO_2)CO-CNa(COOC_2H_5)_2 + C_6H_4(NO_2)COOC_2H_5$. Salzsäure fällt aus der wässerigen Lösung der Krystalle *Mono-o-nitrobenzoylmalonsäureäther* $C_6H_4(NO_2)CO$

(1) Arch. Pharm. [3] 22, 366. — (2) Chem. News 50, 61. — (3) JB. f. 1880, 839. — (4) Ber. 1884, 2788. — (5) JB. f. 1883, 1127.

$-CH(COOC_2H_5)_2$ zunächst als ein Oel, dessen alkoholische oder ätherische Lösung Krystalle (grofse dünne sechsseitige Prismen) vom Schmelzpunkt 54° liefert. Ihre alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv blutroth gefärbt, Wasser fällt aus dieser Lösung ein ziegelrothes Pulver. In kohlens. Alkalien löst sich der Aether mit gelber Farbe, durch Natriumäthylat wird die obige Natriumverbindung regenerirt. Durch Zersetzung der letzteren mit Jod wird kein Derivat des Acetylentetracarbonsäureäthers, sondern die ursprüngliche Verbindung zurück erhalten; dagegen wird bei der Einwirkung von Brom in Dampfform auf die trockene Natriumverbindung das Natrium direct durch Brom substituirt, unter Bildung von *Mono-o-nitrobenzoylbrommalonsäureäther* $C_6H_4(NO_2)CO-CBr(COOC_2H_5)_2$. Derselbe krystallisirt aus heifsem Alkohol in farblosen, bei 72° schmelzenden Prismen. Zwischen dieser Verbindung und Natriumnitrobenzoylmalonsäureäther tritt eine glatte Umsetzung nicht ein. Alkoholisches Ammoniak wirkt bei 100° auf den Di-o-nitrobenzoylmalonsäureäther unter Bildung von *o-Nitrobenzamid* (Schmelzpunkt 174°) und Malonsäureäther, gleichzeitig entsteht etwas Malonyldiamid $CH_2(CONH_2)_2$. — Der Eingangs beschriebene *Di-o-nitrobenzoylmalonsäureäther* wird in glatterer Reaction und daher mit besserer Ausbeute erhalten durch Einwirkung von 2 Mol. o-Nitrobenzoylchlorid auf 1 Mol. Dinatriummalonsäureäther; hierbei wird als Zwischenproduct die gelbe Natriumverbindung des Mono-o-nitrobenzoylmalonsäureäthers gebildet, wie daraus hervorgeht, dafs man durch Zusammenbringen gleicher Mol. obiger Ingredienzien in alkoholisch-ätherischer Lösung und Zusatz von Salzsäure nach Vollendung der heftigen Reaction *Mono-o-nitrobenzoylmalonsäureäther* erhält; diese Methode ist zur Darstellung des letzteren der obigen vorzuziehen. — Auf *Dinatriumacetylentetracarbonsäureäther* $[-CNa(COOC_2H_5)_2]_2$ wirkt o-Nitrobenzoylchlorid in alkoholisch-ätherischer Lösung unter Bildung von *Acetylentetracarbonsäureäther,* Chlornatrium und o-Nitrobenzoëäther, indem das Nitrobenzoylchlorid zunächst den Alkohol zersetzt. Aber auch unter Aether wurde der erwartete Di-o-nitrobenzoyltetracarbonsäureäther nicht erhalten, son-

dern neben mehreren anderen Producten *Dicarbintetracarbonsäureäther* $[=C(COOC_2H_5)_2]_2$. Endlich versuchten Bischoff und Rach noch, analog der Bildung der von L. Liebermann (1) durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Silber-m-nitrobenzoat angeblich erhaltenen m-Nitrobenzoylessigsäure $(C_6H_4(NO_2)CO-CH_2-COOH$, durch Anwendung von *Silber-o-nitrobenzoat* die isomere Säure der o-Reihe zu erhalten. Die Reaction verlief jedoch anders und zwar wahrscheinlich unter Bildung des gemischten Anhydrids $C_6H_4(NO_2)-CO-O-CO-CH_3$.

Dieselben (2) erhielten gelegentlich der Darstellung von o-Nitrobenzoylchlorid das *Anhydrid der o-Nitrobenzoësäure*. Dasselbe bildet farblose, bei 135° schmelzende Nadeln, die sich aufserordentlich schwer in Wasser und Aether, leichter in Alkohol, namentlich in der Wärme, und in Eisessig lösen.

J. Zimmermann und A. Müller (3) erhielten durch Einleiten von Chlor in *p-Nitrotoluol* bei 130 bis 160° nicht *p-Nitrobenzylidenchlorid*, sondern *p-Nitrobenzoësäure* in guter Ausbeute. Dem Nitrotoluol war dabei etwas Jod zugesetzt worden.

H. Kolbe (4) empfiehlt, zur Darstellung von *Anthranilsäure* von der *Isatosäure* (5) auszugehen. Letztere zerfällt beim Erwärmen mit starker wässeriger Salzsäure auf dem Wasserbade in Kohlensäure und Anthranilsäure, welche in Form ihrer Verbindung mit Salzsäure beim Eindampfen zurückbleibt. Aus dieser wird die freie Anthranilsäure in bekannter Weise durch Ammoniak und Essigsäure abgeschieden.

E. Grimaux (6) hat durch Behandlung von *Amidobenzoësäure* mit Phosphorpentachlorid und Lösen des hierdurch entstandenen weifsen Pulvers (eines Anhydrides?) in Ammoniak eine Flüssigkeit erhalten, welche sich ähnlich einer Eiweifslösung verhält (7) und daher als *Colloïd der Amidobenzoësäure* bezeichnet wird. Bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum verdunstet

(1) Ber. 1877, 865. — (2) Ber. 1884, 2788. — (3) Ber. 1884, 2937. — (4) J. pr. Chem. [2] 30, 124. — (5) Dieser JB. S. 894 ff. — (6) Compt. rend. 98, 231; vgl. auch daselbst, 1886. — (7) Vgl. JB. f. 1881, 998.

hinterläſst sie eine dicke Gallerte, die zu durchscheinenden gelblichen, dem Serumalbumin ähnlichen Blättchen ohne Geruch und Geschmack eintrocknet. Das Colloïd löst sich, auch nach dem Erhitzen auf 100°, allmählich in kaltem, leicht in heiſsem Wasser; wird seine Lösung aber auf dem Wasserbade eingedampft, so ist der Rückstand, obwohl von gleichem Aussehen, in Wasser ganz unlöslich, aber löslich in Alkalien, Ammoniak und phosphors. Natron. Eine zweiprocentige Lösung des Colloïds verhält sich wie folgt: Salzsäure, Salpetersäure, Weinsäure, Oxalsäure geben Niederschläge, ebenso Essigsäure, von welcher ein Ueberschuſs die Fällung schwierig löst (die Lösung giebt mit Ferrocyankalium einen flockigen Niederschlag). Mit überschüssigem Kalkwasser giebt sie eine Fällung; mit nur $^1/_{20}$ Kalkwasser versetzt bleibt sie klar, wird aber beim Erwärmen coagulirt. In der letzteren Beziehung verhalten sich wie Kalkwasser: concentrirte Kochsalzlösung, selbst sehr verdünnte Salmiaklösung, Chlorcalcium, Magnesiumsulfat (1 : 100), Ammonium-, Calcium-, Strontiumsulfat, Chlorkalium und Chlorbaryum, sowie eine Lösung von Calciumphosphat in Kohlensäure. Die Coagulirung wird verzögert oder verhindert durch Verdünnung (so wirkt eine 10 procentige Kochsalzlösung selbst in groſser Menge nicht coagulirend) und durch gewisse Salze (Natriumsulfat, Kaliumnitrat, Natriumacetat). Lösungen des Colloïds, welche in Folge eines ungenügenden Zusatzes eines coagulirenden Salzes selbst beim Kochen nicht coaguliren, erhalten diese Eigenschaften beim Durchleiten von Kohlensäure, welche an sich unwirksam ist. Kohlensäure bewirkt sogar in der Kälte eine Fällung des Colloïds durch Salze (Natriumsulfat, Kaliumnitrat, verdünnte Kochsalzlösung), welche an sich selbst beim Sieden unwirksam sind. Alaun, Mercuronitrat, Mercurichlorid, Tannin fällen das Colloïd in der Kälte; Kupfersulfat giebt einen grünlichen, in überschüssigem Kali mit violettblauer Farbe löslichen Niederschlag. Die durch Säuren oder durch Alkalisalze erzeugten Coagula sind in Ammoniak löslich, die durch Calcium-, Baryum- und Magnesiumsalze hervorgebrachten unlöslich. Labauszug coagulirt das Amidobenzoësäurechlorid unter denselben Bedingungen

wie Caseïn. Grimaux ist der Meinung, dafs die Widersprüche in den Angaben über die Reactionen der *Eiweifsstoffe* darauf zurückzuführen seien, dafs der Verdünnungsgrad der Lösungen nicht genügend berücksichtigt ist.

H. Schiff und G. Parenti (1) untersuchten die Einwirkung von *Aethylenbromid* auf *m-Amidobenzoësäure* und *m-Amidobenzamid*. Wie bei der Einwirkung von Aethylenbromid auf Anilin nach Hofmann (2) als Hauptproduct Aethylendiphenyldiamin $C_6H_5$-NH-$CH_2$-$CH_2$-NH-$C_6H_5$ entsteht, so bei Anwendung von m-Amidobenzoësäure hauptsächlich *Aethylendibenzamsäure* $C_2H_4$(NH-$C_6H_4$-COOH$)_2$. Man kocht eine heifs gesättigte alkoholische Lösung von m-Amidobenzoësäure einen Tag lang mit Aethylenbromid am Rückflufskühler, destillirt den Alkohol ab, zieht den Rückstand mit warmem Wasser aus, welches viel Bromwasserstoffsäure und etwas Amidobenzoësäure löst und krystallisirt das Ungelöste aus Alkohol. Hierbei wird zuerst ein gelber, bei 300° noch nicht schmelzender Körper, dann *Aethylendibenzamsäure* als ein farbloses Krystallpulver erhalten (etwa 30 Proc. der angewendeten Säure). Dieselbe schmilzt bei 222 bis 225°, ist kaum löslich in Wasser, leicht in kochendem Weingeist, sehr leicht in Alkalien, löslich auch in nicht zu verdünnter Salzsäure. Das *Kupfersalz* $C_{16}H_{14}N_2O_4Cu . H_2O$ wird aus dem neutralen Ammoniaksalz durch Kupferacetat als grünblaues Pulver gefällt, ebenso durch Nickelchlorür ein hellgrünes *Nickelsalz*. Der oben erwähnte hochschmelzende Körper ist in allen Lösungsmitteln weit weniger löslich und stellt jedenfalls eine nach dem Schema n $C_7H_7NO_2$ + (n—1) $C_2H_4Br_2$ — (2 n—1)HBr gebildete condensirte Aethylenamidobenzoësäure dar. Die Verbindung ist eine schwache Säure, in Ammoniak löst sie sich leicht. Durch Erhitzen von Aethylendibenzamsäure (1 Mol.) mit Jodäthyl (6 Mol.) und Kalihydrat (4 Mol.) auf 100° wird eine dickflüssige Masse erhalten; Ammoniak löst aus derselben eine harzige Substanz auf, während der *Diäthyläther* einer *Aethylendiäthyldibenzamsäure* $C_2H_4$[N($C_2H_5$)

(1) Ann. Chem. 226, 243; Gazz. chim. ital. 14, 464. — (2) JB. f. 1858, 352; f. 1859, 384.

$C_6H_4CO_2C_2H_5]_2$ als krystallinischer Rückstand hinterbleibt. Durch Umkrystallisiren aus warmem Alkohol erhält man denselben in farblosen Nadeln oder dickeren Prismen, welche öfters die Form der Gypszwillinge besitzen. Dieselben schmelzen bei 98 bis 100° und sind doppelbrechend. Die Amide der Amidobenzoësäure wirken noch leichter als diese selbst auf Aethylenbromid ein. Auch hierbei entstehen wenigstens zwei Aethylenderivate, welche sich durch ihre ungleiche Löslichkeit von einander trennen lassen.

G. Pellizzari (1) untersuchte das Verhalten der *Amidobenzoësäure* gegen Bernsteinsäure und Sebacinsäure im Anschlufs an die Arbeit von Schiff (2) über Benzamoxalsäure. Kocht man 2 Tage lang am Rückflufskühler 10 g Amidobenzoësäure mit 20 g *Bernsteinsäureäther* und 10 ccm Alkohol und krystallisirt das Product aus kochendem Alkohol um, so erhält man neben einem schwer löslichen krystallinischen Pulver — der bereits bekannten (3) *Succinyldiamidobenzoësäure* $C_2H_4(CO{-}NH{-}C_6H_4{-}COOH)_2$, welche gegen 300° unter Zersetzung schmilzt — den leichter löslichen *Benzambernsteinsäureäther* $C_2H_4(COOC_2H_5, CONHC_6H_4COOH)$. Letzterer krystallisirt aus kochendem Wasser in glänzenden, bei 174° schmelzenden Schüppchen. Durch Ammoniak wird er in das Ammoniumsalz des *Benzamsuccinamids* $C_2H_4(CONH_2, CONHC_6H_4{-}CO_2H)$ übergeführt, das sich beim Ansäuern ausscheidet und bei 228 bis 229° schmilzt; durch Anilin in *Benzamsuccinanilid* $C_2H_4(CONHC_6H_5, CO{-}NH{-}C_6H_4{-}CO_2H)$ vom Schmelzpunkte 252°, oder bei längerer Einwirkung in Alkohol, Succinanilid und Amidobenzoësäure resp. Amidobenzanilid; durch Verseifung mit Barytwasser in das Baryumsalz der *Benzambernsteinsäure* $C_2H_4(CO_2H, CO{-}NH{-}C_6H_4{-}CO_2H)$, welche bei 222 bis 223° schmilzt, unter Zerfall in Wasser und *Succinylamidobenzoësäure* $C_2H_4(CO)_2N{-}C_6H_4CO_2H$ (3). In analoger Weise wird mittelst Sebacinsäureäther *Sebacyldiamidobenzoësäure* $C_8H_{16}(CO{-}NH{-}C_6H_4CO_2H)_2$, ein weifses, in

(1) Gazz. chim. ital. 14, 478. — (2) Dieser JB. S. 1102. — (3) Murotow, JB. f. 1872, 718.

den gewöhnlichen Medien schwer lösliches Pulver vom Schmelzpunkt 275°, und *Benzamsebacinsäureäther* $C_8H_{16}(CO_2C_2H_5, CO-NH-C_6H_4-CO_2H)$ erhalten, welcher glänzende, bei 146° schmelzende Schüppchen bildet. Das Baryumsalz des letzteren bildet große silberglänzende Tafeln. Ammoniak und Anilin wirken erst bei so hoher Temperatur auf den Aether, daß durch Zersetzung der primären Producte *Sebamid* und *Sebanilid* (silberglänzende, bei 198° schmelzende Schüppchen) erhalten werden. Die durch Verseifung des Aethers dargestellte *Benzamsebacinsäure* $C_8H_{16}(CO_2H, CO-NH-C_6H_4-CO_2H)$ krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 192 bis 193°. Sie entsteht, zusammen mit Sebacyldiamidobenzoësäure, auch beim Schmelzen von Sebacinsäure mit Amidobenzoësäure. Phtalsäureäther und Amidobenzoësäure wirken bei Gegenwart von Alkohol nicht auf einander ein. Für sich erhitzt liefern sie ein durch Benzol trennbares Gemenge der schwerer löslichen *Phtalamidobenzoësäure* $C_6H_4(CO)_2NC_6H_4CO_2H)$ (Schmelzpunkt 281 bis 282°) und des leichter löslichen *Aethers* dieser Säure, der aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 152° krystallisirt und auch aus der Säure in üblicher Weise erhalten wird.

P. Griefs (1) hat die Zahl der von Ihm (2) entdeckten *Uramidonitrobenzoësäuren*, von denen drei die Gruppen $NO_2$ und $NH-CO-NH_2$ in gegenseitiger o-Stellung, zwei in p-Stellung enthalten, durch Darstellung einer weiteren isomeren Säure vervollständigt, in welcher die genannten Gruppen gegenseitig die m-Stellung einnehmen. Dieselbe entsteht neben einer zweiten Säure von der Formel $C_6H_2[N(CONH_2)_2]NO_2COOH$ durch Einwirkung von Kaliumcyanat auf *Di-m-nitroamidobenzoësäure* $C_6H_3(NO_2)_{[5]}(NH_2)_{[3]}COOH_{[1]}$ (3). Letztere wird in eine kalte wässerige Lösung von rohem Kaliumcyanat eingetragen, bis sie etwa zur Hälfte damit gesättigt ist. Man erhitzt dann einige Stunden auf 50 bis 60°, übersättigt mit Essigsäure, läßt wieder einige Stunden stehen und fügt dann verdünnte Salzsäure in großem Ueberschuß hinzu, durch welche die beiden neuen

(1) Ber. 1884, 2184. — (2) JB. f. 1877, 749; f. 1878, 772; f. 1882, 594. — (3) JB. f. 1877, 742; f. 1883, 1124.

Säuren, namentlich beim Erkalten, fast vollständig gefällt werden. Die ausgewaschenen und abgepreſsten Säuren werden entweder mit kochendem Wasser getrennt, in welchem sich die Uramidonitrobenzoësäure ziemlich leicht, die Diuramidonitrobenzoësäure fast gar nicht löst, oder durch ihre Baryumsalze, von denen das der ersteren in kaltem Wasser ziemlich leicht, das der letzteren kaum löslich ist. *Di-m-uramidonitrobenzoësäure* $C_6H_3(NH-CO-CH_3)_{[5]}(NO_2)_{[3]}COOH_{[1]}$ krystallisirt aus heiſsem Wasser in hellgelben Nadeln, aus heiſsem Alkohol, in dem sie viel leichter löslich ist, mitunter in zarten Blättchen. In Aether ist sie wenig löslich. Beim Erhitzen verpufft sie. Durch Auflösen in kalter Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,5 verwandelt sie sich in eine Dinitrouramidobenzoësäure. Das *Baryumsalz* $(C_8H_6N_2O_5)_2Ba . 5 H_2O$ bildet gelbe, in heiſsem Wasser leicht lösliche Warzen. *Di-m-diuramidonitrobenzoësäure* $C_6H_3[N(CONH_2)_2]_{[5]}NO_{2[3]}COOH_{[1]} . 2 H_2O$ (1) krystallisirt in nahezu weiſsen mikroskopischen, fast immer zu Klümpchen oder Wärzchen vereinigten Nadeln und Blättchen. Sie ist auch in heiſsem Alkohol und Aether schwer löslich. Beim Erhitzen verpufft sie. Das *Baryumsalz* $(C_9H_7N_4O_6)_2Ba . 7^1/_2H_2O$ ist selbst in kochendem Wasser sehr schwer (in Alkohol gar nicht) löslich und scheidet sich daraus bei schnellem Erkalten in hellgelben mikroskopischen Kügelchen, bei langsamem in Nädelchen aus.

Th. Curtius (2) hat gefunden, daſs, im Gegensatz zu den anderen synthetischen Methoden, *reichliche* Mengen von *Hippursäure* durch Erhitzen von *Glycocoll* mit Benzoësäureanhydrid erhalten werden. Das fein gepulverte Glycocoll wird in das erhitzte überschüssige Anhydrid eingetragen und so lange im Oelbade erwärmt, bis die Masse sich roth färbt. Man löst dann in Wasser, neutralisirt mit Alkali, säuert an und läſst einige Tage stehen. Die durch Thierkohle entfärbte, möglichst langsam krystallisirte Säure wird von beigemischter Benzoësäure durch

(1) Nur die aus Alkohol krystallisirte Säure enthält Krystallwasser, nicht aber die aus ihrer alkalischen Lösung durch Salzsäure gefällte. — (2) Ber. 1884, 1662.

Waschen mit Ligroin befreit. Zur Darstellung von *Hippursäureäther* wird Glycocolläther mit der berechneten Menge Benzoësäureanhydrid einige Zeit bei 100° digerirt. Durch Umkrystallisiren der erkalteten Schmelze aus viel siedendem Wasser wird der Hippursäureäther sofort rein erhalten (Schmelzpunkt 60°).

J. Zehenter (1) erhitzte, um die Reaction zwischen nascirendem Glycocoll, Phenol und Schwefelsäure zu studiren, gleiche Thle. *Hippursäure* und *Phenol* mit 2 bis 3 Thln. reiner concentrirter Schwefelsäure. Lösung tritt schon auf dem Wasserbade ein, vollständige Zersetzung der Hippursäure aber erst bei 140 bis 145°. Nach sechsstündigem Erhitzen auf 140° wird das braunrothe Product in viel Wasser gelöst, von abgeschiedener Benzoësäure durch Filtriren und vollends durch Schütteln des Filtrates mit Aether befreit. Das Filtrat wird dann heifs mit Bleicarbonat gesättigt, filtrirt, mit Schwefelwasserstoff entbleit und erst in gelinder Wärme, zuletzt im Vacuum verdunstet. Die in der syrupösen Flüssigkeit gebildeten würfel- oder plattenförmigen Krystalle werden mit Alkohol gewaschen und mehrmals aus Wasser umkrystallisirt. Die so erhaltene Substanz $C_8H_{11}NSO_6$, oder nach der Analyse der Salze $C_8H_9NSO_5 . H_2O$, ist vielleicht als *Sulfophenylglycocoll* anzusprechen und nach der Gleichung $NH_2-CH_2-COOH + C_6H_5OH + H_2SO_4 = C_8H_9NSO_5 . 2 H_2O$ gebildet. Ihre Krystalle gehören nach Becke dem monoklinen Systeme an. a : b : c = 0,929 : 1 : 1,285; $\beta$ = 60°30'. Beobachtete Formen (001) : (110) : (011) : ($\bar{1}$11). Die Krystalle sind entweder säulenförmig nach (110) oder tafelförmig nach (011) (2) mit (011) und (110) als Randflächen. Optische Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene. Axenwinkel klein. Die Mittellinie hat positiven Charakter der Doppelbrechung. Dispersion deutlich, $\varrho > v$, Doppelbrechung energisch. Die Krystalle verlieren bei 150° noch nicht an Gewicht und beginnen bei 160 bis 170° sich zu zersetzen, schmelzen jedoch erst bei 183 bis 185°. Sie sind leicht löslich in kaltem Wasser und siedendem Alkohol, unlöslich in kaltem absolutem Alkohol und Aether.

(1) Monatsh. Chem. 5, 332. — (2) Vielleicht ein Druckfehler statt (001)?

Die wässerige Lösung reagirt stark sauer und zersetzt Carbonate; sie wird durch Eisenchlorid schwach violettroth gefärbt, von Bleizucker oder Bleiessig nicht gefällt. Das *Silbersalz* $C_8H_8NSO_5Ag . 3 H_2O$ krystallisirt aus heifsem Wasser in gut ausgebildeten, äufserst lichtempfindlichen Säulen, welche bei 100° 1 Mol. Wasser verlieren, darüber erhitzt sich zersetzen. Das *Baryumsalz* wird aus seiner concentrirten wässerigen Lösung durch absoluten Alkohol in feinen weifsen Nadeln $(C_8H_8NSO_5)_2 Ba . H_2O$ gefällt, welche bei 125° wasserfrei werden. Das *Kupfersalz* stellt blaue warzige, aus feinen Nadeln bestehende Krystallaggregate dar, das *Kaliumsalz* prismatische Krystalle. Bei trockener Destillation wird die Säure unter Entwicklung von Phenol und Schwefeldioxyd zersetzt, durch Behandlung mit Königswasser in eine citronengelbe, bei 100 bis 102° schmelzende Säure übergeführt.

K. Kraut und Y. Schwartz (1) haben bei erneuter Untersuchung des *Hipparaffins* (2) gefunden, dafs dasselbe weder mit *Aethylendibenzamid* (3), noch, wie H. Schwarz (2) meinte, mit *Aethylidendibenzamid* (4) identisch ist. Die Unterschiede der drei Körper ergeben sich aus nachstehender Tabelle:

| | | Hipparaffin | Aethylendibenzamid | Aethylidendibenzamid |
|---|---|---|---|---|
| Schmelzpunkt . . . | | 222-223° | 249° | 202-204° |
| 100 Thle absoluten Alkohols lösen bei . . | 17° | 0,582 Thl. | 0,074 | 1,129 |
| | 22° | 0,627 „ | 0,076 | 1,235. |

Weitere Unterschiede zeigen sich im Verhalten gegen überhitztes Wasser und verdünnte Schwefelsäure. Die reducirende Substanz, welche durch letztere aus Hipparaffin gebildet wird, ist nicht (2) Acetaldehyd, sondern Formaldehyd. Die hieraus geschöpfte Vermuthung, dafs Hipparaffin *Methylendibenzamid* $CH_2(NH-COC_6H_5)_2 = C_{15}H_{14}N_2O_2$ sei, wurde durch Vergleichung mit der synthetischen (5) Verbindung vollkommen bestätigt.

(1) Ann. Chem. **223**, 40. — (2) H. Schwarz, JB. f. 1878, 775. — (3) A. W. Hofmann, JB. f. 1882, 620. — (4) Limpricht, JB. f. 1856, 466. — (5) Hepp und Spiefs, JB. f. 1876, 789.

Eug. Lellmann und Rud. Grothmann (1) beschrieben einige *Derivate der Salicylsäure*. Die Ueberführung der Amidonitrosalicylsäure von Babcock (2) in *Monobromnitrosalicylsäure* $C_6H_2(COOH)_{[1]}OH_{[2]}Br_{[3]}NO_{2[5]}$ durch die Diazoverbindung verläuft wenig glatt. Am besten übergießt man die Säure (1 Mol.) allmählich mit 4 Mol. Bromwasserstoffsäure, löst das entstandene Bromhydrat in viel Eisessig, leitet kurze Zeit (?) Salpetrigsäureanhydrid ein, erwärmt dann bis kein Stickstoff mehr entweicht, verdünnt mit Wasser und dampft vorsichtig zur Trockne; der Rückstand wird mit wenig warmem Wasser behandelt, wodurch die Bromnitrosalicylsäure in Lösung geht, während ein Dibromnitrophenol (s. unten) zurückbleibt. Dieselbe Säure hat Herzog (3) durch Bromirung von Nitrosalicylsäure (Schmelzpunkt 228°) im Rohr bei 130 bis 140° dargestellt. Zweckmäßiger ist es, die Bromirung in heißer eisessigsaurer Lösung vorzunehmen; das von überschüssigem Brom auf dem Wasserbade, von etwaigen Phenolen durch einen Dampfstrom befreite Rohproduct wird wiederholt mit Wasser ausgekocht, wodurch die Bromnitrosalicylsäure in Lösung geht. Dieselbe ist leicht löslich in heißem, schwerer in kaltem Wasser und krystallisirt aus verdünnten Lösungen in farblosen Nädelchen, aus concentrirten in Warzen vom Schmelzpunkt 222°. In Alkohol und Aether ist sie sehr leicht löslich. Das *Baryumsalz* $(C_7H_3BrNO_5)_2Ba . 4 H_2O$ bildet lange gelbe Nadeln, das *Calciumsalz* $(C_7H_3BrNO_5)_2Ca . 6 H_2O$ gelbe Säulen. *Monobromamidosalicylsäure* $C_6H_2(COOH)_{[1]}OH_{[2]}Br_{[3]}NH_{2[5]}$ wird aus der eben beschriebenen Säure durch Zinn und Salzsäure als salzs. Salz erhalten, aus welchem sich die sehr zersetzliche freie Säure nicht isoliren läßt. Dasselbe liefert in concentrirter wässeriger Lösung mit Natriumnitrit einen *Diazokörper*, der sich in gelbbraunen glänzenden Blättchen abscheidet und durch anhaltendes Kochen mit Alkohol in die *Bromsalicylsäure* $C_6H_3(COOH)_{[1]}(OH)_{[2]}Br_{[3]}$ übergeführt wird. Diese, vermittelst des Bleisalzes gereinigt, bildet Nadeln vom Schmelzpunkt

(1) Ber. 1884, 2724. — (2) JB. f. 1879, 681; Dissertation, Göttingen 1879. — (3) Dissertation, Göttingen 1879.

184°, die in kaltem Wasser ziemlich schwer, leichter in heifsem, sehr leicht in Alkohol löslich sind. Sie sollte mit derjenigen Bromsalicylsäure identisch sein, welche Hübner und Heinzerling (1) aus der *Bromamidobenzoësäure* $C_6H_3(CO_2H)_{[1]}(NH_2)_{[2]}Br_{[3]}$ dargestellt haben; letztere schmilzt aber bei 219 bis 220° und liefert bei der Fällung ihres Ammonsalzes mit Bleiacetat einen Niederschlag $(C_7H_4BrO_3)_2Pb$, während das Baryumsalz der neuen Bromsalicylsäure mit Bleiacetat ein Salz $C_7H_3BrO_3Pb$ giebt. Durch Erhitzen mit Wasser auf 180° zerfällt die neue Bromsalicylsäure in Kohlensäure und o-Bromphenol, welches durch Ueberführung in das bei 119° schmelzende Dinitrobromphenol von Laurent (2) identificirt wurde. Salze: *Baryumsalz*, $(C_7H_4BrO_3)_2Ba . 3 H_2O$, schwach röthliche Prismen. *Calciumsalz*, $(C_7H_4BrO_3)_2Ca . 12 H_2O$ (?), sehr leicht lösliche Krystallwarzen. Das oben erwähnte *Bleisalz* $C_7H_3BrO_3Pb$ bildet einen schwach gelblichen Niederschlag. *Dibromsalicylsäure* $C_6H_2(COOH)_{[1]}OH_{[2]}Br_{[3]}Br_{[5]}$ wird aus dem oben erwähnten Diazokörper durch Zersetzung mit Bromwasserstoffsäure erhalten, viel leichter jedoch direct aus Salicylsäure gewonnen. Die Bromirung geschieht in eisessigsaurer Lösung unter Kühlung und Anwendung von $^5/_4$ der berechneten Menge Brom. Das durch Wasser gefällte Product wird zur Entfernung flüchtiger Stoffe längere Zeit mit Wasser gekocht und dann in das Barytsalz übergeführt. Die aus diesem abgeschiedene Säure krystallisirt in langen farblosen Nadeln, die bei 223° schmelzen, sich schwer in kochendem, kaum in kaltem Wasser lösen. *Baryumsalz*, $(C_7H_3Br_2O_3)_2Ba . 4 H_2O$, lange farblose Nadeln. *Bleisalz*, $C_7H_2Br_2O_3Pb$, weifser, in Wasser unlöslicher Niederschlag. *Bromnitrosalicylsäure* $C_6H_2(COOH)_{[1]}OH_{[2]}NO_{2[3]}Br_{[5]} . H_2O$ wurde durch Lösen von Bromsalicylsäure vom Schmelzpunkt 165° (3) in 6 Thln. Eisessig und Eingiefsen in 5 Thle. rauchende, mit dem gleichen Vol. Eisessig vermischte, auf 0° abgekühlte Salpetersäure dargestellt. Die nach zweistündigem Stehen der

(1) JB. f. 1872, 541. — (2) Körner, JB. f. 1875, 335. — (3) Hübner und Heinzerling, a. a. O.

Mischung durch Wasser abgeschiedene Säure wurde mit Wasserdampf behandelt, um flüchtige Stoffe zu entfernen, dann aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Sie ist in heifsem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich und krystallisirt in gelblichen, zu Gruppen vereinigten kurzen Nadeln, die bei 175° schmelzen und bei 100 bis 110° das Krystallwasser verlieren. Das *Baryumsalz* $(C_7H_3BrNO_5)_2Ba$ wird erhalten, indem man die wässerige Lösung der Säure so lange mit Barytwasser versetzt, als der anfangs entstandene dunkelrothe Niederschlag des basischen Salzes noch gelöst wird; es krystallisirt in röthlichgelben verwachsenen Nadeln. Das *basische Salz* $C_7H_2BrNO_5Ba . 2 H_2O$ entsteht in der eben angegebenen Weise und krystallisirt aus heifsem Wasser in purpurrothen harten Krusten. Das *Calciumsalz* $C_7H_2BrNO_5Ca . x H_2O$ wird aus der Säure durch Calciumcarbonat erhalten. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und scheidet sich daraus in Flocken (?) ab. Es verwittert aufserordentlich leicht. Das *basische Bleisalz* $C_7H_2BrNO_5Pb$ ist ein in Wasser kaum löslicher Niederschlag; durch Auflösen desselben in warmer verdünnter Essigsäure erhält man beim Erkalten das Salz $(C_7H_3BrNO_5)_2Pb$ in gelben, unter sich verwachsenen Nadeln. Durch Erhitzen der Säure mit Wasser auf 210° wird das bei 88° schmelzende *Bromnitrophenol* $C_6H_3(OH)_{[1]}NO_{2[2]}Br_{[4]}$ erhalten, woraus sich die Formel der Säure ergiebt. — Das auf S. 1208 erwähnte, bei beiden Bereitungsweisen der Bromnitrosalicylsäure als Nebenproduct auftretende *Dibromnitrophenol* besitzt unter der Annahme, dafs die Carboxylgruppe durch Brom verdrängt wurde, die Formel $C_6H_2(OH)_{[1]}Br_{[2]}NO_{2[4]}Br_{[6]}$. Es schmilzt bei 142°, löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, aus dem es in feinen Nadeln krystallisirt. Das mittelst Baryumcarbonat erhaltene *Baryumsalz* $(C_6H_2Br_2NO_3)_2Ba . 10 H_2O$ bildet grüne Nadeln. Durch Behandlung mit Zinn und Eisessig, schwieriger mit Zinn und Salzsäure wird ein *Dibromamidophenol* in schwach röthlich gefärbten Nadeln gewonnen, die bei 190° schmelzen und, darüber erhitzt, sich zersetzen.

L. Balbiano (1) hat seine (2) Beobachtung über das Verhalten der *Dibromanissäure* gegen Salpetersäure auch an dem unten angegebenen Orte mitgetheilt.

Derselbe (3) hat das Verhalten der *Monobromanissäure* gegen Salpetersäure untersucht. Trägt man 5 g der ersteren in 4 bis 5 Portionen in 20 ccm rauchende Salpetersäure (4) ein, so löst sie sich unter Entwicklung von Kohlensäure und freiwilliger Erwärmung. Nach beendigter Gasentwickelung giefst man die Lösung in viel kaltes Wasser und behandelt den entstandenen Niederschlag, ohne ihn zu waschen, mit einer kalten Lösung von Ammoniumcarbonat. Dieses löst die gebildete Nitrobromanissäure unter Zurücklassung von Dinitrobromanisol (bis 50 Proc. der Bromanissäure) und etwas Mononitrobromanisol. Aus einer Lösung des ausgewaschenen und getrockneten Rückstandes in Aetheralkohol krystallisirt zuerst das *Dinitrobromanisol* $C_6H_2(NO_2)_{[6]}(NO_2)_{[4]}Br_{[2]}(OCH_3)_{[1]}$ in gelblichen Prismen vom Schmelzpunkt 47 bis 48°. Seine Stellung ergiebt sich daraus, dafs es durch anhaltendes Kochen mit gesättigter Sodalösung in das bei 118° schmelzende *Dinitrobromphenol* übergeht, welches von Laurent zuerst erhalten und von Körner (5) genauer untersucht ist. Balbiano beschreibt folgende Salze dieses Dinitrobromphenols. *Natriumsalz*, $C_6H_2(NO_2)_2BrONa . 1^1/_2H_2O$, ist in kaltem Wasser wenig löslich, reichlich in warmem, aus dem es in goldgelben glänzenden Nadeln krystallisirt. *Baryumsalz*, $[C_6H_2(NO_2)_2BrO]_2Ba . 4\,H_2O$, krystallisirt aus warmer Lösung in glasglänzenden gelbrothen Blättchen; wasserfrei hat es die Farbe des Quecksilberjodids. *Calciumsalz* $[C_6H_2(NO_2)_2BrO]_2Ca . 7\,H_2O$, kleine goldgelbe Blättchen. Das in den Mutterlaugen des Dinitrobromanisols enthaltene *Mononitrobromanisol* $C_6H_3(NO_2)_{[4]}Br_{[2]}(OCH_3)_{[1]}$ wird von ersterem am besten durch längeres Kochen mit Sodalösung getrennt, wodurch jenes ver-

(1) Gazz. chim. ital. **14**, 9. — (2) JB. f. 1883, 1143. — (3) Gazz. chim. ital. **14**, 234; Ber. 1884, 578 (Ausz.). — (4) Als Dichte derselben ist 1,25 angegeben, wahrscheinlich soll es 1,52 heifsen *(H. S.)*. — (5) JB. f. 1875, 337.

seift wird. Es schmilzt bei 105° und ist identisch mit dem *Monobrom-p-nitroanisol* von Städel (1), woraus sowie aus seiner Bildung sich die obige Constitutionsformel ergiebt. Die aus der ammoniakalischen Lösung (siehe oben) abgeschiedene und durch das Barytsalz gereinigte *Nitrobromanissäure* $C_6H_2(NO_2)Br(OCH_3)COOH$ krystallisirt aus siedendem verdünntem Alkohol in glänzenden weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 182 bis 183°, unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, leichter in siedendem Alkohol und Aether. Ihre Salze sind gelblich, wasserfrei röthlich. *Kaliumsalz* $C_8H_5NBrO_5K . 2 H_2O$, asbestartige, in Wasser und wässerigem Alkohol lösliche Nadeln. *Natriumsalz*, $C_8H_5NBrO_5Na . 3 H_2O$, in Wasser und wässerigem Alkohol lösliche Nadeln, die bei 100° wasserfrei werden. *Ammoniumsalz*, zu Gruppen vereinigte kleine Nadeln, die an der Luft Ammoniak verlieren. *Barymsalz*, $(C_8H_5NBrO_5)_2Ba . 5^1/_2 H_2O$, feine Nadeln, wenig löslich in kaltem, reichlich in warmem Wasser. *Calciumsalz*, $(C_8H_5NBrO_5)_2Ca . 7^1/_2 H_2O$, kleine Nadeln von derselben Löslichkeit. *Silbersalz* $C_8H_5NBrO_5Ag$ wird aus kochendem Wasser in weißen, sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirt erhalten und bräunt sich langsam am Licht. Der *Aethyläther* bildet kleine weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 85 bis 86°. *Amidobromanissäure* $C_6H_2(NH_2)Br(OCH_3)COOH$ wird aus der Nitrosäure durch Schwefelammonium erhalten und krystallisirt aus siedendem verdünntem Alkohol in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 185 bis 187°. Sie ist in kaltem Wasser sehr wenig, etwas mehr in kochendem löslich. Das *salzs. Salz* $C_8H_8NBrO_3 . HCl$ krystallisirt in flachen weißen, sternförmig gruppirten Nadeln und wird durch kochendes Wasser zersetzt. *Calciumsalz* $(C_8H_7NBrO_3)_2Ca . 5^1/_2H_2O$ kleine weiße, schon in kaltem Wasser lösliche Nadeln. *Barymsalz* $(C_8H_7NBrO_3)_2Ba . 3^1/_2H_2O$ kleine weiße, in kaltem Wasser leicht lösliche Nadeln, die schon im Vacuum über Schwefelsäure wasserfrei werden, bei 100° sich zersetzen. Das *Zinksalz* ist ein weißer, in siedendem Wasser unlöslicher Niederschlag, ebenso das *Silbersalz*.

(1) JB. f. 1883, 891.

Das *Kupfersalz* ist ein chromgrüner, in warmem Wasser nicht löslicher Niederschlag. Durch Lösen der Amidobromanissäure in einem grofsen Ueberschufs von verdünnter Salzsäure und Eintragen von Zink bis zur Erschöpfung der Säure wird sie in eine *Monoamidoanissäure* $C_6H_3(NH_2, OCH_3)COOH$ übergeführt, welche sich nach Beendigung der Reaction ausscheidet und durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt wird. Dieselbe wird so in weifsen Nadeln erhalten, die sich sehr wenig in kaltem, wenig in warmem Wasser, reichlich in warmem Alkohol lösen und bei 204 bis 205° unter Zersetzung schmelzen. Das *Calciumsalz* $(C_8H_8NO_3)_2Ca$ ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt schwer; aus der wässerigen Lösung wird es durch viel Aetheralkohol in weifsen Flocken gefällt. Das *Silbersalz* ist ein weifser, flockiger, sehr leicht veränderlicher Niederschlag. Aus der mit Platinchlorid versetzten warmen salzsauren Lösung der Amidosäure setzen sich beim Erkalten kleine gelbe Prismen eines sehr zersetzlichen Chloroplatinats ab. Nach den beschriebenen Eigenschaften ist die Amidoanissäure isomer mit der gewöhnlichen, aus Nitroanissäure entstehenden; da letztere die Gruppen $OCH_3$ und $NH_2$ in gegenseitiger o-Stellung enthält (1), so kann die neue Säure sie nur in m-Stellung enthalten und demgemäfs die beschriebene Amidobromanissäure (bezw. Nitrobromanissäure) nur entweder die Formel $C_6H_2(OCH_3)_{[1]}Br_{[2]}(NH_2)_{[3]}COOH_{[4]}$ oder $C_6H_2(OCH_3)_{[1]}Br_{[2]}(NH_2)_{[5]}COOH_{[4]}$ haben.

O. Jacobsen (2) hat die Oxydationsproducte des 1, 2, 4 *Mononitro-o-xylols* (3) untersucht und hierbei Seine (4) früheren Angaben über die durch Nitrirung von o-Toluylsäure erhaltene *α-* und *β-Nitrotoluylsäure* berichtigt. Wird 1, 2, 4 Nitroxylol (25 g) 48 Stunden lang am Rückflufskühler mit einem Gemisch von (250 ccm) Salpetersäure (spec. Gewicht 1,4) und (500 ccm) Wasser gekocht, so entstehen zwei isomere Nitrotoluylsäuren, welche durch mechanische Auslese der Krystalle ihrer Baryum-

(1) Salkowski, JB. f. 1872, 718. — (2) Ber. 1884, 162. — (3) Dieser JB. S. 718. — (4) JB. f. 1883, 1144.

salze sehr leicht getrennt werden können; die eine ist identisch mit der aus o-Toluylsäure (1) erhaltenen *α-Nitrotoluylsäure* (Schmelzpunkt 179°), die andere ist eine neue, als *γ-Nitro-o-toluylsäure* zu bezeichnende Säure vom Schmelzpunkt 152°. Für die Beurtheilung der Constitution dieser, sowie der β-Nitro-o-toluylsäure ist von Belang, daſs aus keiner derselben die bei 168° schmelzende eisenbläuende Oxytoluylsäure $C_6H_3(CH_3)_{[1]}CO_2H_{[2]}OH_{[3]}$ erhalten wird; alle liefern vielmehr Oxytoluylsäuren, welche mit Eisenchlorid braune Niederschläge geben. Die Formel $C_6H_3(CH_3)_{[1]}(CO_2H)_{[2]}NO_{2[3]}$ ist somit für alle drei ausgeschlossen. Das Weitere bezüglich ihrer Stellung ergiebt sich aus nachstehender Zusammenfassung. *α-Nitro-o-toluylsäure* $C_6H_3(CH_3)_{[1]}CO_2H_{[2]}NO_{2[4]}$ (Schmelzpunkt 179°) entsteht neben der β-Säure beim Nitriren der o-Toluylsäure, neben der γ-Säure bei der Oxydation des Nitro-o-xylols. Ihr *Baryumsalz* bildet weiche, undurchsichtige, aus äuſserst kleinen Nadeln bestehende Massen. Die entsprechende α-Amido-o-toluylsäure schmilzt bei 196° und liefert mit salpetriger Säure die bei 172° schmelzende p-Homo-m-oxybenzoësäure. *β-Nitro-o-toluylsäure* $C_6H_3(NO_2)_{[1]}CH_{3[2]}CO_2H_{[3]}$ (Schmelzpunkt 145°) entsteht neben der α-Säure beim Nitriren der o-Toluylsäure. Die entsprechende β-Amido-o-toluylsäure schmilzt bei 191°. *γ-Nitro-o-toluylsäure* $C_6H_3(CH_3)_{[1]}CO_2H_{[2]}NO_{2[5]}$ (Schmelzpunkt 152°) wird bei der Oxydation des Nitro-o-xylols in ungefähr gleicher Menge wie die α-Säure erhalten. Sie ist in Alkohol und siedendem Wasser sehr leicht, in kaltem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in sehr langen, spröden glasglänzenden Nadeln. Das *Baryumsalz*, $(C_8H_6NO_4)_2Ba . 5 H_2O$, ist leicht löslich und krystallisirt in sehr groſsen, durchsichtigen flachen Prismen. Die entsprechende *γ-Amido-o-toluylsäure* löst sich schwer in kaltem, leicht in heiſsem Wasser, äuſserst leicht in Alkohol. Aus heiſsem Wasser krystallisirt sie sehr gut in langen flachen Nadeln. Schnell erhitzt schmilzt sie bei 165°, entwickelt aber hierbei schon Kohlensäure; längere Zeit gegen 200° erhitzt hinterläſst sie

(1) JB. f. 1883, 1144.

m-Toluidin. Ihr *salzs. Salz* ist in salzsäurehaltigem Wasser nur mäßsig löslich und krystallisirt in langen feinen Nadeln. Durch salpetrige Säure wird sie in die bei 179° schmelzende m-Homo-p-oxybenzoësäure übergeführt, welche mit Salzsäure auf 200° erhitzt in Kohlensäure und m-Kresol zerfällt.

Nach K. Haushofer (1) gehören die äußerst dünnen rhombischen Tafeln (mit dem ebenen spitzen Winkel $51^1/_2{}^0$), in denen sich die *Phenylessigsäure* aus wässeriger Lösung ausscheidet, nach ihrem optischen Verhalten dem rhombischen System an; im convergenten polarisirten Licht erscheint auf den Lamellen das Interferenzbild beider Axen central mit kleinem Axenwinkel (bei der Dünne der Blättchen oft nur mit einer Lemniscate). Ebene der optischen Axen $\infty \breve{P} \infty$ (010). Doppelbrechung positiv.

Wittenberg (2) reducirte, voraussetzend, daſs die von Radziszewski (3) beschriebene *Azophenylessigsäure* keine Azoverbindung sei, p-Nitrophenylessigsäure mit Natriumamalgam, fällte die Lösung mit Salzsäure und krystallisirte den gelben Niederschlag aus heiſsem Alkohol. Die so erhaltene *p-Azophenylessigsäure* $(C_6H_4N-CH_2CO_2H)_2$ bildet kleine gelbe Prismen, die sich in Wasser, selbst in heiſsem, in Aether und Benzol nicht, in Chloroform wenig lösen. Von Salzen wurden die des Kaliums, Natriums, Baryums und *Silbers* dargestellt. Letzteres $C_{16}H_{12}N_2O_4Ag_2$ bildet einen amorphen hellgelben Niederschlag.

H. Salkowski (4) erhielt durch Einwirkung von Salzsäure auf die entsprechenden Oxybenzylcyanide die isomeren m- und *p-Oxyphenylessigsäuren*, von denen das Paraderivat schon vorher von Ihm (5) auf anderem Wege gewonnen war. Zur Gewinnung der Oxycyanide bediente Er sich der *Mononitrobenzylcyanide*, von welchen das *p-Derivat* (6), neben sehr geringen Mengen der *o-* und *m-Verbindung* beim Eintragen von Benzyl-

(1) Zeitschr. Kryst. 9, 525. — (2) Ber. 1884, 482 (Ausz. aus Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1884 (1), 589). — (3) In der JB. f. 1869, 570 besprochenen Abhandlung. — (4) Ber. 1884, 504. — (5) JB. f. 1879, 688. — (6) JB. f. 1870, 698; f. 1881, 781.

cyanid in das fünffache Gewicht Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,50 entstand. Aus dem Paranitrobenzylcyanid, das von den Isomeren durch Krystallisation aus Essigsäure zu trennen war, bereitete Er das *p-Oxybenzylcyanid* $C_6H_4(OH_{[4]}, CH_2CN_{[1]})$ derart, daſs Er es zunächst in das Amidoderivat überführte und dieses in saurer Lösung mit der berechneten Menge Natriumnitrit erwärmte. Dieses Cyanid krystallisirt aus Wasser (beim Verdunsten der kalten Lösung; die heiſse scheidet Oeltropfen ab) in groſsen glänzenden, bei 69 bis 70° schmelzenden Tafeln, die in Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind und in wässeriger Lösung sich mit Eisenchlorid violett färben. Durch Erwärmen mit Salzsäure geht es in *p-Oxyphenylessigsäure* (1) über. — *m-Mononitrobenzylcyanid* $C_6H_4(NO_{2[3]}, CH_2CN_{[1]})$, welches sich aus dem obigen Gemisch abscheidet, nachdem zunächst das Para- und danach das Orthoderivat auskrystallisirt ist, bildet groſse, reich ausgebildete monokline, bei 61° schmelzende Krystalle, die durch Erwärmen mit Salzsäure leicht in *m-Mononitrophenylessigsäure*, aber vom Schmelzpunkt 120° (2) übergehen. Behandelt man sie mit Zinn und Salzsäure, so entsteht *m-Monoamidobenzylcyanid* als ein bei — 17° noch nicht erstarrendes Oel, welches letztere in verdünnter salzs. Lösung durch Kochen mit Natriumnitrit *m-Oxybenzylcyanid* $C_6H_4(OH_{[3]}, CH_2CN_{[1]})$ liefert. Dieses wird aus ätherischer Lösung zunächst als Oel erhalten, das aber nach Erstarren in einer Kältemischung bei 52 bis 53° schmilzt. In Alkohol und Aether ist der Körper sehr leicht, reichlich auch in heiſsem Wasser löslich, aus welchem er sich indeſs auch zunächst als Oel abscheidet; während das Filtrat hiervon bei weiterem Verdunsten rhombische Tafeln absetzt, die sich in wässeriger Lösung mit Eisenchlorid schön violett färben. Erhitzt man dieses Oxybenzylcyanid mit concentrirter Salzsäure, so entsteht in glatter Weise *m-Oxyphenylessigsäure* $C_6H_4(OH_{[3]}, CH_2COOH_{[1]})$, die durch Aether dem Reactionsproduct entzogen werden kann. Dieselbe schmilzt bei

(1) JB. f. 1879, 688. — (2) Vgl. Gabriel und Borgmann, JB. f. 1883, 1146 f.

129°; sie ist sowohl in kaltem Wasser als auch Alkohol und Aether sehr leicht löslich, aus einem Gemenge von Benzol und Ligroin krystallisirt sie in Nadeln. In wässeriger Lösung giebt sie mit Eisenchlorid vorübergehend eine violette Färbung. — Die gleiche Säure läfst sich auch aus der m-Nitro- (s. oben) resp. m-Amidophenylessigsäure mittelst Natriumnitrit gewinnen. — *o-Mononitrobenzylcyanid* $C_6H_4(NO_2)_{[2]}CH_2CN_{[1]}$ (1), nach Obigem erhalten, krystallisirt aus Eisessig in grofsen, gut ausgebildeten rhombischen Prismen vom Schmelzpunkt 84°, die beim Erwärmen mit Salzsäure in *o-Mononitrophenylessigsäure* (2) vom Schmelzpunkt 141° sich verwandeln. Nach der Reduction dieses Nitrobenzylcyanids mit Zinn und Salzsäure wurde die mit Schwefelwasserstoff behandelte und hiervon wieder befreite Rohmasse direct mit Natriumnitrit erwärmt (da ein reines o-Amidobenzylcyanid wegen Zersetzlichkeit der Substanz sich nicht gewinnen liefs), ohne dafs es jedoch gelang, auf diesem Wege das zu erwartende o-Oxybenzylcyanid zu erhalten. Es entstand vielmehr auf die Weise im Gegensatz zu den obigen Umsetzungen eine *Verbindung* der Formel $C_8H_6N_2O$, welche durch concentrirte Salzsäure in eine Substanz (wahrscheinlich eine Säure) der Formel $C_{14}H_{11}N_3O_4$ überging (3).

A. Baeyer und P. Fritsch (4) haben *o-Oxyphenylessigsäure* auf nachstehendem Wege dargestellt. Isatinsäure wird in *o-Oxyphenylglyoxylsäure* übergeführt, indem man *Isatin* in etwas überschüssiger verdünnter Natronlauge löst, mit 1 Mol. Natriumnitrit versetzt, abkühlt und in stark abgekühlte überschüssige verdünnte Schwefelsäure langsam eingiefst. Man erwärmt dann allmählich auf 60° zur Zersetzung der Diazoverbindung, filtrirt nach dem Erkalten und zieht mit Aether aus. Die weiter gereinigte Säure bildet gelbliche Nadeln, die bei etwa 43 bis 44° schmelzen. Natriumamalgam verwandelt sie in alkalischer Lösung im Laufe einiger Tage in *o-Oxymandelsäure*, eine syrupartige

(1) Vgl. JB. f. 1883, 767. — (2) JB. f. 1883, 1147. — (3) Ueber o-Oxyphenylessigsäure vgl. übrigens das folgende Referat. — (4) Ber. 1884, 973.

Flüssigkeit, welche wahrscheinlich mit Plöchl's (1) *Salicylglycolsäure* identisch ist. Die o-Oxymandelsäure wird schon durch einmaliges Aufkochen mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127°) in *o-Oxyphenylessigsäure* verwandelt, welche der mit schwefliger Säure versetzten Mischung durch Aether entzogen, als bald krystallinisch erstarrendes Oel erhalten wird. Zur Reinigung wird sie in das Lacton (s. weiter unten) verwandelt, dieses in Alkali gelöst, angesäuert und mit Aether extrahirt. Die o-Oxyphenylessigsäure $C_6H_4(OH)CH_2-COOH$ bildet farblose, in Wasser ziemlich leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 137°. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Wird die Säure stärker erhitzt, so destillirt zuerst Wasser, dann bei 236 bis 238° das *Lacton der o-Oxyphenylessigsäure* (2) als Oel, das bald krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung, namentlich von Salicylsäure, wird es, in Aether gelöst, mit Sodalösung geschüttelt. Das Lacton krystallisirt aus Aether in grofsen rhombischen Tafeln, aus heifser wässeriger Lösung, die sich beim Abkühlen milchig trübt, in federbartartigen Krystallaggregaten. Es schmilzt bei 49°. Durch heifses Wasser wird es langsam, durch Alkalien sogleich in die Oxysäure verwandelt.

A. Thate (3) hat die *Reductionsproducte* der *o-Nitrophenoxyessigsäure* (4) eingehend untersucht. Zur Darstellung der Säure werden äquivalente Mengen von o-Nitrophenolnatrium und monochloressigs. Natron in möglichst concentrirter Lösung 10 bis 11 Stunden lang in einem mit Kühlrohr versehenen Kolben auf dem Wasserbade erhitzt. Während des Processes wird o-Nitrophenol frei, das zum Theil in das Kühlrohr sublimirt. Die vom Nitrophenol abfiltrirte kalte Lösung wird mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag einmal aus viel Wasser (mit einigen Tropfen Salzsäure) umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt 60 bis 70 Proc. des verbrauchten Nitrophenols (20 bis 40 Proc. der Monochloressigsäure). Beim Erhitzen im Einschmelzrohr auf

(1) JB. f. 1881, 825. — (2) Vgl. das Lacton der Salicylglycolsäure, Plöchl, a. a. O. — (3) J. pr. Chem. [2] 29, 145. — (4) JB. f. 1862, 319.

100° verläuft der Procefs etwas schneller. Die o-Nitrophenoxylessigsäure krystallisirt aus Wasser in Aggregaten unvollkommen ausgebildeter Pyramiden, die nach ihrem optischen Verhalten *nicht regulär* (1) sind. Sie schmilzt bei 156,5°. Saure Reductionsmittel führen sie direct in die Amidosäure über, alkalische (am bequemsten Natriumamalgam) erlauben, die in der Mitte liegenden Azoverbindungen festzuhalten. Das Amalgam mufs von gleichmäfsigem Gehalt — etwa 4 Proc. — sein und allmählich eingetragen werden. 1. *Azoxy-o-phenoxyessigsäure* $C_{16}H_{14}N_2O_7$ = $[COOH-CH_2-O-C_6H_4-N=]_2O$ (?) bildet sich neben Azophenoxylessigsäure durch Eintragen von 160 bis 170 Thln. 4 procentigen Amalgams in eine 50 bis 60° warme Lösung von 18,6 Thln. Nitrosäure in 140 Thln. Wasser und 5 Thln. trockenem Natriumcarbonat. Die anfangs gelbe Lösung färbt sich allmählich roth und erstarrt beim Erkalten breiartig. Die wässerige Lösung der abgesaugten Substanz wird mit Salzsäure angesäuert, der Niederschlag gewaschen und aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die weitere Trennung beider Säuren geschieht durch Ueberführung in die Aethyläther und Behandlung derselben mit verdünntem Alkohol, in welchem sich der Aether der Azosäure löst; aus dem ungelösten Aether der Azoxysäure wird diese durch Verseifung mit Kalilauge erhalten. Sie krystallisirt aus Wasser oder verdünntem Alkohol mit 1 Mol. Wasser in kurzen Prismen oder kalkspathähnlichen Skalenoëdern von schwefelgelber Farbe, die bei längerem Verweilen in der Mutterlauge in kanariengelbe Rhomboëder mit $1^1/_2$ Mol. Wasser übergehen. Die bei 120 bis 130° getrocknete Säure ist fast weifs. Ihre Lösungen in Wasser, Alkohol, Eisessig, Alkalien und Salzsäure sind hellgelb, die in concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure roth. In Benzol ist sie unlöslich. Sie schmilzt bei 186 bis 187° und verpufft bei stärkerem Erhitzen. Die wässerige Lösung giebt mit Bleiacetat in der Wärme einen gelblichen, flockigen, mit Silbernitrat und Chlorbaryum nur in der Kälte einen hellgelben krystallinischen Niederschlag. Das

(1) JB. f. 1882, 819.

*Ammonsalz* $C_{16}H_{12}N_2O_7(NH_4)_2$ scheidet sich beim Einleiten von Ammoniak in die absolut-alkoholische Lösung der Säure als mikrokrystallinischer, in Wasser und verdünntem Alkohol leicht löslicher Niederschlag aus. Die wässerige Lösung giebt mit Chlorbaryum, Bleiacetat, Silbernitrat und Eisenchlorid hellgelbe, mit Kupfersulfat einen hellgrünen Niederschlag. Der mit Silbernitrat entstehende ist das *neutrale Silbersalz* $C_{16}H_{12}N_2O_7Ag_2$, welches durch Krystallisiren aus Wasser in kleinen kanariengelben monoklinen Prismen vom Habitus des Orthoklas erhalten wird. Es ist auch in Alkohol löslich. Ein *saures Silbersalz* $C_{16}H_{13}N_2O_7Ag$ wird durch Zusatz von Silbernitrat zu einer warmen Lösung der Säure, Abfiltriren von dem beim Erkalten entstehenden Niederschlage (s. oben) und weiteres Einengen des Filtrates in schwefelgelben Krystallen erhalten, die sich in Wasser leichter als das neutrale Salz lösen. Das *Baryumsalz* $C_{16}H_{12}N_2O_7Ba . 2 H_2O$ fällt aus dem Ammonsalz durch Chlorbaryum als hellgelber, schwerer, krystallinischer Niederschlag. Der *Aethyläther* $C_{16}H_{12}N_2O_7(C_2H_5)_2$ bildet, wenn rein, lange farblose seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 113 bis 114°.

2. *Azo-o-Phenoxyessigsäure* $C_{16}H_{14}N_2O_6$ = $(COOH-CH_2-O-C_6H_4-N=)_2$ wird auf analoge Art unter Anwendung einer entsprechend gröfseren Quantität Natriumamalgam (des 1 bis $1^1/_2$ fachen der berechneten Menge oder auf 18,6 g Nitrosäure 210 bis 220 g 4 procentigen Amalgams) erhalten. Zur Ausfällung aus dem Natriumsalze ist Essigsäure vorzuziehen, die Fällung wird einigemal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Zur Trennung von etwa beigemischter Azoxysäure wird die Säure in heifsem Wasser oder verdünntem Alkohol gelöst und mit Silbernitrat gefällt: der erste Niederschlag enthält nur Azosäure (beim Erkalten scheidet sich auch das Salz der Azoxysäure ab), er wird mehrmals mit heifsem Wasser ausgezogen und unter verdünntem warmem Alkohol mit Salzsäure zersetzt. Die Azosäure krystallisirt aus Wasser oder verdünntem Alkohol mit 2 Mol. Wasser in orangefarbenen, seideglänzenden Nadeln, welche bei 110° wasserfrei werden und bei 162° schmelzen. Die entwässerte Säure ist ziegelroth, hygroskopisch. Die Säure ist

auch löslich in Aether, Alkalien und starken Säuren; die Lösungen sind gelb oder roth gefärbt; die wässerige giebt mit Silbernitrat einen zinnoberrothen gelatinösen, mit Bleiacetat einen gelben flockigen Niederschlag. Die Salze der Azophenoxyessigsäure sind lebhaft gelb oder roth gefärbt und krystallisiren meistens gut. Das *Kaliumsalz* $C_{16}H_{12}N_2O_6K_2 . 3 H_2O$ wird aus der concentrirten wässerigen Lösung durch Zusatz von absolutem Alkohol bis zur beginnenden Trübung in orangefarbenen Krystallblättchen erhalten, die ihr Krystallwasser vollständig erst bei 150° unter Rothfärbung abgeben und an der Luft wieder aufnehmen. Es ist in Wasser sehr leicht, in alkalihaltigem schwerer löslich. Das *Natriumsalz* $C_{16}H_{12}N_2O_6Na_2 . 3 H_2O$ gleicht in Darstellung und Eigenschaften dem Kaliumsalz. Das *Silbersalz* $C_{16}H_{12}N_2O_6Ag_2 . 3 H_2O$ wird aus der Lösung der Alkalisalze durch Silbernitrat als zinnoberrother gelatinöser Niederschlag gefällt, der seinen Wassergehalt vollständig erst bei 150 bis 160° verliert und bei höherer Temperatur verpufft. In Ammoniak und Salpetersäure ist es löslich. Das *Baryumsalz* $C_{16}H_{12}N_2O_6 Ba . 2 H_2O$ wird in entsprechender Weise als rother krystallinischer Niederschlag erhalten, der aus viel heifsem Wasser in kurzen, gelbrothen Prismen krystallisirt. Das *Calciumsalz* scheidet sich aus der vermischten concentrirten Lösung des Kaliumsalzes und Chlorcalciums als rother Niederschlag aus, aus welchem durch Umkrystallisiren aus heifsem Wasser schön goldrothe Nadeln mit 8 Mol. $H_2O$ erhalten werden. Es ist auch in verdünntem Alkohol löslich. Der *Aethyläther* $C_{16}H_{12}N_2O_6 (C_2H_5)_2$ kann mit Hülfe von Alkohol und Salzsäure nicht gut erhalten werden, da er durch überschüssige Salzsäure zersetzt zu werden scheint. Aus dem Silbersalze durch Jodäthyl dargestellt bildet er rhomboëderähnliche, sehr unregelmäfsige Krystalle von rother Farbe, die bei 110 bis 111° schmelzen und durch Kalilauge leicht verseift werden. — 3. *Hydrazo-o-phenoxyessigsäure* $(-NH-C_6H_4O-CH_2-COOH)_2$ ist in Folge ihrer Zersetzlichkeit schwierig darzustellen. Eine alkoholische Lösung der Azosäure wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt und das bei längerem Stehen in einer verschlossenen Flasche abgeschie-

dene Gemisch von Schwefel und hydrazophenoxyessigs. Ammon zur Entfernung des ersteren aus Alkohol umkrystallisirt. Essigsäure fällt aus der Lösung dieses Salzes im Wesentlichen ein saures Salz. Durch Behandeln mit verdünnter Kalilauge wurde das Ammonsalz in das *Kaliumsalz* $C_{16}H_{14}N_2O_6K_2 . 3 H_2O$ übergeführt, welches aus starkem Alkohol in hellgelben, stark doppelbrechenden Rhomboëdern krystallisirt, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich ist. Es wird bei 145° wasserfrei aber gleichzeitig zum Theil in azophenoxyessigs. Kali verwandelt. Seine wässerige Lösung giebt mit Chlorbaryum, Bleiacetat und Silbernitrat crêmefarbige Niederschläge; durch wenig Essigsäure wird aus ihr eine weiſse, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Substanz abgeschieden, die sich bei 225 bis 227° ohne vorherige Schmelzung zersetzt (freie Hydrazosäure?). Durch Eindampfen einer alkoholischen Lösung des Ammonsalzes mit Salzsäure wird Azoxyphenoxylessigsäureäthyläther, durch gleiche Behandlung einer wässerigen Lösung die freie Azoxysäure erhalten. Der oben erwähnte, mit Chlorbaryum erhaltene Niederschlag ist das *Baryumsalz* der *Hydrazosäure* $C_{16}H_{14}N_2O_6Ba . 2 H_2O$; es wird bei 130 bis 140° wasserfrei unter gleichzeitiger Dunkelfärbung.

4. *o-Amidophenoxyessigsäure* ist das Endproduct der Reduction der Nitrosäure durch Natriumamalgam und bildet sich als Nebenproduct bei der Darstellung der Azoxysäure: sie ist in dem Filtrate von dem Natronsalze der letzteren enthalten (s. oben). Bequemer wird sie oder vielmehr ihr *Anhydrid* $C_8H_7NO_2$ (die freie Säure ist bisher nicht erhalten) jedoch gewonnen durch Reduction der Nitrosäure mit Eisenfeile und Essigsäure. Die eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmte Mischung wird verdünnt, noch warm filtrirt, zur Trockne gedampft, mit Alkohol aufgenommen, die Lösung wiederum verdunstet und der Rückstand mit heiſsem Wasser ausgezogen. Beim Erkalten der eingeengten Lösung scheidet sich das Anhydrid krystallinisch ab. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kurzen würfelähnlichen Prismen mit parallelepipedischer Spaltbarkeit, aus viel Wasser in weiſsen, sichelförmig gekrümmten Nadeln. Es ist auch in Aether, Benzol und Alkalien, mit denen es Salze bildet,

leicht löslich. Es schmilzt bei 166 bis 167°, erstarrt bei 144° und sublimirt schon bei 110°. Die frühere (1) Angabe über ihre Verwandlung in eine chlorhaltige Säure durch Kochen mit Salzsäure ist irrig. *Salze der o-Amidophenoxyessigsäure.* Das *Kaliumsalz* $C_8H_8NO_3K$ (bei 130° getrocknet) wird erhalten, indem man das Anhydrid mit einer sehr concentrirten Lösung von stark überschüssigem Kalihydrat auf dem Wasserbade digerirt und, sobald die Masse krystallinisch zu erstarren beginnt, absoluten Alkohol zufügt. Das krystallinisch abgeschiedene Salz wird von kohlens. Kali befreit durch Lösen in wenig Wasser und Zusatz von ätherhaltigem absoluten Alkohol bis zur Trübung; aus dem Filtrat wird das reine Salz durch weiteren Aetherzusatz abgeschieden. Es bildet dünne (monokline oder trikline?) Prismen. Seine Lösung giebt mit *Silbernitrat* einen weifsen, sehr zersetzlichen, mit *Kupfersulfat* einen krystallinischen grünen Niederschlag, mit *Chlorbaryum* und *Eisenchlorid* erst beim Erwärmen einen weifsen resp. braunen, mit *Bleiacetat* einen weifsen Niederschlag $(C_8H_8NO_3)_2Pb$ (bei 115° getrocknet), welcher sich aus warmen Lösung in weifsen zu Büscheln vereinigten Nadeln abscheidet. — Durch Reduction der Nitrophenoxyessigsäure mit Zinnchlorür wird stets *Monochloramidophenoxyessigsäureanhydrid* $C_8H_6ClNO_2$, nicht Amidophenoxyessigsäureanhydrid (2) erhalten. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen verästelten Nadeln, welche bei 196 bis 197° schmelzen und bei etwa 130° sublimiren, löst sich kaum in kaltem, schwer in heifsem Wasser, Aether und Benzol, ziemlich leicht in starkem Alkohol. Das auch im Uebrigen dem chlorfreien Körper sehr ähnliche Anhydrid wird durch Behandlung mit starker Kalilauge in das *Kaliumsalz* der im freien Zustand noch nicht dargestellten *Monochlor-o-amidophenoxyessigsäure* übergeführt, welches, wie das der chlorfreien Säure gereinigt, weifse, zu Büscheln vereinigte Krystallnadeln $C_8H_7ClNO_3K$ (bei 115° getrocknet) bildet, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Seine wässerige Lösung giebt mit *Chlorbaryum* erst nach dem

(1) JB. f. 1882, 819. — (2) Fritzsche, JB. f. 1879, 697.

Kochen und längeren Stehen eine schwache Trübung; mit *Bleiacetat* einen weifsen krystallinischen Niederschlag $(C_8H_7ClNO_3)_2Pb$, der sich in heifsem Wasser schwer, in kaltem, in Alkohol und Aether nicht löst; mit Silbernitrat einen voluminösen, mikrokrystallinischen Niederschlag $C_8H_7ClNO_3Ag$, der sich am Lichte, besonders im feuchten Zustande leicht zersetzt; mit Eisenchlorid eine dunkelrothe Färbung, nach einiger Zeit einen feinen kirschrothen Niederschlag; mit Kupfersulfat einen gelblichgrünen Niederschlag, der sich bei vorsichtigem Erwärmen löst und beim Erkalten in feinen Nadeln wieder abscheidet. — Fritzsche scheint es mit einem Gemisch gleicher Mol. des chlorhaltigen und chlorfreien Anhydrids zu thun gehabt zu haben.

H. Vater (1) hat das Verhalten der *Monochloressigsäure* gegen *o-* und *p-Amidophenol* und deren Methyl- und Aethyläther untersucht. Er fand, wie Schwebel (2) für das Anilin, dafs in ätherischer Lösung nur Bildung der entsprechenden Monochloracetate stattfindet und dafs Umsetzung unter Bildung substituirter Phenylglycine erst bei längerem Kochen der wässerigen Lösung eintritt; constatirte aber durch Versuche in zugeschmolzenen Röhren, dafs der Verlauf der Reaction nur von der Temperatur, nicht von dem Lösungsmittel abhängt. *o-Oxyphenylglycin* $HOC_6H_4NH-CH_2-COOH$ wird erhalten durch etwa halbstündiges Kochen von 1 Mol. Monochloressigsäure mit 2 Mol. o-Amidophenol, Befreiung der Lösung von harzigen Producten durch Schütteln mit Aether und Trennung des schwer löslichen neuen Körpers vom leicht löslichen salzs. o-Amidophenol $[2HO-C_6H_4-NH_2 + CH_2Cl-COOH = HOC_6H_4NHCH_2COOH + HO-C_6H_4-NH_2 . HCl]$ durch Umkrystallisiren aus Wasser. Es krystallisirt mit 1 Mol. $H_2O$ in farblosen, meist zu Zwillingen durchwachsenen Blättchen, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, aber wenig in Aether. Es reagirt neutral, zerlegt aber in der Wärme Carbonate und bildet Salze mit den Alkalien sowie starken Säuren. Bei 100 bis 105° verliert es

(1) J. pr. Chem. [2] 29, 286. — (2) JB. f. 1877, 760.

2 Mol. $H_2O$; das so entstehende *Anhydrid* geht durch einstündiges Kochen mit Wasser wieder in das Glycin über, während es bei 143° weiteres Wasser verliert. Die Löslichkeit ist ähnlich der des Glycins. *p-Oxyphenylglycin* wird wie die o-Verbindung erhalten, Harzbildung findet hierbei kaum statt. Es bildet glimmerartige Blättchen oder kugelige Aggregate, schwer löslich in Wasser, wenig in Alkohol, unlöslich in Aether; bei 200° verändert es sich nicht. Die salzs. Lösung wird durch Chlorkalk erst violett, dann gelb gefärbt. Es reagirt neutral und verbindet sich mit Säuren und Basen. Das *Mononatriumsalz*, $HOC_6H_4NHCH_2COONa$, länglich sechsseitige Blättchen, reagirt stark alkalisch; ein Dinatriumsalz ist nicht zu erhalten. *o-Methoxyphenylglycin* $CH_3O{-}C_6H_4NHCH_2COOH$ wird dargestellt, indem man 1 Mol. Monochloressigsäure mit 2 Mol. *o-Anisidin* (eine Stunde) in wässeriger oder (zwei Stunden) in alkoholischer Lösung kocht, das Product (event. nach Verjagen des Alkohols) in Aether aufnimmt und aus Aether wiederholt umkrystallisirt. Es bildet länglich-rechteckige, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer lösliche Blättchen, die bei 141,5° schmelzen und bis 220° erhitzt sich zersetzen. Es reagirt neutral und bildet mit Säuren und Alkalien sowie Baryt und Blei Salze. Das *Bleisalz*, eine schwer lösliche gallertähnliche Masse, entspricht der Formel $(C_9H_{10}NO_3)_2Pb\,.\,2\,C_9H_{11}NO_3$. *p-Methoxyphenylglycin* krystallisirt in kugeligen Aggregaten, die sich in Aether und kaltem Wasser schwer, in heifsem und in Alkohol leichter lösen und bei 200° ohne Schmelzung zersetzen. Das der Methylverbindung sehr ähnliche *o-Aethoxyphenylglycin* $C_2H_5OC_6H_4NHCH_2COOH$ schmilzt bei 120°. *o-Aethoxyphenylglycinäthyläther* $C_2H_5OC_6H_4NHCH_2COOC_2H_5$ wird durch sechsstündiges Erhitzen einer alkoholischen Lösung von 1 Mol. Monochloressigäther und 1 Mol. o-Amidophenetol, Eindampfen, Umkrystallisiren des so gewonnenen Chlorhydrats aus Alkohol und Zersetzen mit Natronlauge als ein Oel erhalten, das allmählich krystallisirt. Der Aether ist in Wasser schwer, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich und mit Wasserdämpfen flüchtig. Das in Nadeln krystallisirende *Chlorhydrat* ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether

unlöslich. *o-Aethoxyphenyläthylglycin* $C_2H_5OC_6H_4N(C_2H_5)CH_2$ COOH wird aus einer zwei Stunden lang erhitzten alkoholischen Lösung von 1 Mol. Monochloressigsäure und 2 Mol. *o-Monoäthylamidophenetol* (1) durch Zusatz von Wasser als ein unkrystallisirbares Oel abgeschieden, das sich mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischt. Das *salzs. Salz* bildet sehr hygroskopische weifse Nadeln, die sich in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether schwer lösen. *o-Aethoxyphenyldiäthylglycinchlorid* $C_2H_5OC_6H_4N(C_2H_5)_2Cl-CH_2COOH$ wird durch zweistündiges Erhitzen gleicher Moleküle Monochloressigsäure und *o-Diäthylamidophenetol* (1) als ein zähes hygroskopisches Oel erhalten, das nicht krystallisirt und sich im Exsiccator stark bräunt. Obwohl es wie die vorige Base stark reducirend wirkt, gelang doch die Darstellung eines *Platindoppelsalzes* $(C_{14}H_{22}NO_3Cl)_2 . PtCl_4$, das in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht lösliche hellgelbe Krystalle bildet. Natronlauge zersetzt dasselbe unter Abscheidung eines in Wasser unlöslichen, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnifs löslichen neutralen Oeles, das sich im Exsiccator stark bräunt. Zum Schlufs wird das Verhalten der beschriebenen Oxyglycine gegen die von Hofmeister (2) auf die Glycine angewendeten Reagentien geprüft und mit den Reactionen der letzteren verglichen.

V. Meyer (3) theilte mit, dafs das durch Einwirkung von Zinkäthyl auf *Phtalylchlorid* entstehende Wischin'sche *Phtalyläthyl* (4) sich unter keinen Umständen mit Hydroxylamin verbinde und demnach nicht als das Keton $C_6H_4(COC_2H_5)_2$, sondern als das *Lacton* $C_6H_4(CO)-C(=C_6H_4)O$ aufzufassen sei. Da nun bei jener Reaction unbedingt eine directe Ersetzung von Chlor durch Aethyl stattfinde, so müsse auch das Phtalylchlorid die unsymmetrische Formel $C_6H_4(CO)CCl_2O$ erhalten.

E. Nölting und G. v. Bechi (5) berichteten über die Bildung von *Phtalophenon* bei Einwirkung von *Quecksilberdiphenyl*

(1) Förster, JB. f. 1880, 686. — (2) JB. f. 1877, 666. — (3) Ber. 1884, 817. — (4) *Phenylendiäthylaceton*, JB. f. 1867, 648. — (5) Bull. soc. chim. [2] 41, 498; Ber. 1884, 387.

auf *Phtalylchlorid*. Die Reaction verläuft nicht glatt; die relativ beste Ausbeute wird noch erhalten durch 12 stündiges Erhitzen von 6 g Phtalylchlorid mit 20 g Quecksilberdiphenyl und 20 bis 30 g Benzol auf 150 bis 160°. Die Bildung von Phtalophenon $C_6H_4(CO)C(C_6H_5)_2O$ spricht zu Gunsten der unsymmetrischen Formel des Phtalylchlorids, weil bei symmetrischer Constitution die Bildung von $C_6H_4(COC_6H_5)_2$ erwartet werden müfste.

J. Wislicenus (1) hat durch Einwirkung von Zinkstaub auf eine Lösung von *Phtalsäureanhydrid* in Eisessig in der Wärme eine Reihe von Reductions- und Condensationsproducten erhalten. Dieselben sind zu scheiden in 1. solche, welche ohne Mitwirkung des nascirenden Wasserstoffs entstehen und 2. solche, welche dem letzteren ihre Bildung verdanken. In die erste Classe gehört nur das *Diphtalyl*, welches, wie ein besonderer Versuch lehrte, auch durch Behandlung von geschmolzenem Phtalsäureanhydrid mit oxydfreiem Zinkstaub entsteht: $4\,C_6H_4(CO)_2O + 2\,Zn = 2\,C_6H_4(CO_2)_2Zn + C_6H_4{<}{CO \atop C}{>}O\ O{<}{CO \atop C}{>}C_6H_4$, und mit dem von Ador (2) aus Phtalylchlorid und Silber dargestellten identisch ist. In die zweite Classe gehört: 1) aus Phtalsäureanhydrid gebildet: *Phtalid* $C_6H_4(CO)CH_2O$; 2) aus Diphtalyl gebildet: *Hydrodiphtalyl* $C_6H_4{<}{CO \atop CH}{>}O\ O{<}{CO \atop CH}{>}C_6H_4$ und sodann *Hydrodiphtallactonsäure* $C_6H_4{<}{COOH \atop CH_2}\ O{<}{CO \atop CH}{<}C_6H_4$. Die Einzelheiten des Verfahrens und die Trennungsmethode sind aus dem Original zu ersehen. Die Ausbeute an Diphtalyl und seinen Wasserstoffadditionsproducten beträgt 20 bis 25 Proc., an Phtalid 30 bis 35 Proc. des Phtalsäureanhydrids; aufserdem werden noch über 30 Proc. Phtalsäure zurückgewonnen. Ueber die Eigenschaften der genannten Körper sei Folgendes angeführt. *Diphtalyl* löst sich in siedendem Eisessig ziemlich reichlich auf

(1) Ber. 1884, 2178. — (2) JB. f. 1872, 557.

und scheidet sich beim Erkalten fast vollständig in äufserst zarten Nädelchen ab. Es schmilzt etwas oberhalb 320° und läfst sich ohne Verlust sublimiren. *Hydrodiphtalyl* krystallisirt aus grofsen Mengen siedenden absoluten Alkohols in farblosen zarten Nadeln vom Schmelzpunkt 228 bis 229°, aus Eisessig, in dem es in der Hitze sehr leicht und auch in der Kälte nicht unbeträchtlich löslich ist, in derberen Nadeln. *Hydrodiphtallactonsäure* löst sich sehr leicht in heifsem, wenig in kaltem Alkohol und krystallisirt daraus in durchsichtigen und glasglänzenden kurzen dicken Prismen vom Schmelzpunkt 198,5°. In Wasser ist die Säure so gut wie unlöslich. Das *Silbersalz* $C_{16}H_{11}AgO_4$ ist schneeweifs und sehr beständig. Durch Kochen mit Alkalien wird die Säure in die zweibasische *Hydroxydiphtalylsäure* $C_{16}H_{14}O_5$ $= C_6H_4(COOH)CH_2{-}CH(OH){-}C_6H_4{-}COOH$ übergeführt, welche sich beim Ansäuern in farblosen Prismen abscheidet. Dieselbe schmilzt, in ein 170° heifses Bad gebracht, sofort, schäumt dabei stark durch Wasserabgabe, erstarrt dann und schmilzt nun erst bei 198,5°. Wird Hydrodiphtalyllactonsäure am Steigrohr mit Jodwasserstoff und Phosphor gekocht, so geht sie in die von Gräbe (1) bei gleicher Behandlung von Diphtalyl erhaltene Säure $C_{16}H_{14}O_4$ über, welche als *Dibenzyl-di-o-carbonsäure* $C_6H_4(COOH)CH_2{-}CH_2{-}C_6H_4{-}COOH$ aufzufassen ist. Das *Phtalid* krystallisirte aus warmem Aether und Alkohol in derben, durchsichtigen, stark lichtbrechenden Prismen, aus kochendem Wasser in Nadeln. Es schmolz bei 73° und siedete unter 750 mm Druck bei 281,5° (corrigirt 286,5°).

C. Gräbe (2) hat durch Reduction des *Phtalimids* mit Zinn und Salzsäure eine Base $C_8H_7NO$ (nach der Dampfdichte) erhalten, die Er *Phtalidin* nennt. Dasselbe entsteht auch aus Phtalid durch Behandlung mit Ammoniakgas bei Siedetemperatur oder Erwärmen mit Chlorzinkammoniak und hat entweder die Formel $C_6H_4(\overline{CO)CH_2{-}N}H$, oder wahrscheinlicher $C_6H_4(\overline{C{=}NH)CH_2{-}O}$ (3).

(1) JB. f. 1875, 290. — (2) Ber. 1884. 2598. — (3) Die von Hessert durch Erhitzen von Phtalid mit Anilin erhaltene Verbindung ist offenbar *Phenylphtalidin*.

Das Phtalidin ist in Alkohol, Aether, Chloroform und heifsem Wasser sehr leicht, in kaltem weniger löslich. Es krystallisirt in Nadeln oder Säulen, schmilzt bei 150° und destillirt unter 730 mm Druck bei 337° (Faden nicht ganz im Dampf). Durch salpetrige Säure wird es in *Nitrosophtalidin* $C_6H_4(\overline{C{=}N{-}NO)CH_2{-}O}$ verwandelt, gelbe Nadeln, die bei 156° schmelzen, sich schwer in kaltem Wasser, ziemlich reichlich in heifsem Alkohol lösen. Dasselbe giebt die Liebermann'sche Reaction. Durch verdünnte Alkalien wird es schon in Kälte, stürmisch beim Erwärmen unter Stickstoffentwickelung zersetzt; beim Ansäuern fällt je nach der Temperatur Phtalid oder *Oxymethylbenzoësäure* aus:

$$C_6H_4.(\overline{C{=}N{-}NO)CH_2{-}O} + NaOH = C_6H_4(CO_2Na)CH_2OH + N_2.$$

Die Reaction eignet sich wegen der hohen Ausbeute an *Phtalid* (70 Proc. des Phtalimids) zu dessen *Darstellung*. Man verfährt hierzu wie folgt. Phtalimid wird mit $1^3/_4$ Thln. Zinn und Salzsäure bis zur völligen Lösung erwärmt, dann durch Zink das Zinn ausgefällt (welches zweckmäfsig zur nächsten Operation dient), die Lösung mit Natriumnitrit und nöthigenfalls Salzsäure versetzt; die nach einigen Stunden ausgeschiedene Nitrosoverbindung wird ausgewaschen, noch feucht mit verdünnter Natronlauge gelinde erwärmt und nach vollendeter Zersetzung mit einer Säure gefällt. Das *Phtalid* siedet unter 730 mm Druck bei 288°, unter 760 mm bei 290°. Durch glühenden Zinkstaub wird es verhältnifsmäfsig glatt zu *o-Xylol* reducirt.

*Methylphtalimid* $C_6H_4(\overline{CO)C({=}NCH_3)O}$ wird nach C. Gräbe und A. Pictet (1) durch Erhitzen von Phtalimidkalium mit Jodmethyl auf 150° erhalten. Es schmilzt bei 132°, siedet ungefähr bei derselben Temperatur wie *Phtalsäureanhydrid* (2), löst sich kaum in kaltem, ziemlich in heifsem Wasser, leicht in Alkohol und krystallisirt in langen seideglänzenden sublimir-

(1) Ber. 1884, 1173. — (2) Dieses siedet nach Gräbe (Ber. 1884, 1176) unter 760 mm Druck bei 284,5° (ber., bei 729 mm wurde 282,5°, bei 719 mm 281,8° beobachtet).

baren Nadeln. Durch längeres Erwärmen desselben mit Zinn und Salzsäure wird ein beim Erkalten sich ausscheidendes Zinndoppelsalz erhalten, welches nach dem Entzinnen durch Schwefelwasserstoff das salzs. Salz einer *Base* $C_9H_9NO$ liefert. Dasselbe giebt mit *Gold*chlorid ein schön krystallisirendes Doppelsalz $(C_9H_9NO)_2HClAuCl_3$, das sich schwer in kaltem, ziemlich reichlich in siedendem Wasser löst und bei 195 bis 196°, sowie auch unter siedendem Wasser schmilzt. Mit Platinchlorid wurde keine gut krystallisirende Verbindung erhalten. Die freie Base krystallisirt aus Aether in grofsen Tafeln, schmilzt bei 120°, siedet bei etwa 300° und ist in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich; durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung wird das *salzs. Salz* in Säulen erhalten, die sich in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether und Chloroform nicht lösen und über Kalihydrat die Salzsäure allmählich ganz verlieren.

C. Gräbe und B. Zschokke (1) haben das zuerst von Schreder (2) dargestellte *Thiophtalsäureanhydrid* näher untersucht. Sie gewinnen es nicht aus Phtalsäurephenyläther, sondern durch Eintropfen von *Phtalylchlorid* in eine abgekühlte concentrirte wässerige Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Natriumsulfhydrat, wobei Schwefelwasserstoff entweicht, Uebersättigen mit Salzsäure und Erkaltenlassen. Der abgeschiedene gelbe Körper wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol in gelblichen Blättchen, durch Sublimation oder Destillation mit Wasserdampf farblos erhalten. Das *Thiophtalsäureanhydrid* $C_6H_4(CS)CO{-}O$ schmilzt bei 114° und siedet unzersetzt bei 284°. Es ist in Wasser sehr wenig, reichlich in heifsem Alkohol, Aether und Chloroform löslich, weniger in kaltem Alkohol. In kalten oder mäfsig warmen Alkalien löst es sich unverändert (und wird durch Säuren wieder abgeschieden), bei längerem Kochen damit wird Phtalsäure gebildet. Durch Erhitzen mit Kupfer kann ihm der Schwefel nicht entzogen werden. Es gelang

(1) Ber. 1884, 1175. — (2) JB. f. 1874, 651.

bisher nicht, Salze oder Aether der Thiophtalsäure darzustellen. Durch Behandlung des Anhydrids mit Ammoniakgas in der Wärme oder Kochen mit Ammoniakflüssigkeit wird *Phtalimid* gebildet. Ist obige Formel des Anhydrids richtig, so war zu vermuthen, daſs durch Einwirkung von Resorcin darauf entweder unter Schwefelwasserstoffabspaltung Fluoresceïn oder unter Wasserabspaltung ein Thiofluoresceïn entstehen könne. In der That lassen sich beide Reactionen ausführen. Fluoresceïn wird erhalten, wenn man Thiophtalsäureanhydrid mit Resorcin nach Baeyer's Vorschrift auf 195 bis 200° erhitzt, *Thiofluoresceïn*, indem man das Anhydrid (8 g) mit Resorcin (11 g) und concentrirter Schwefelsäure (30 ccm) verreibt und nach einigem Stehen in der Kälte 4 bis 5 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt, woselbst (bei 30 bis 40°) die Masse zuerst fest und schwarz, dann wieder dünnflüssig und rothbraun wird. Die Schmelze wird mit Wasser ausgekocht, dann in kohlens. Natron gelöst und mit Salzsäure gefällt; zur Entfernung nach beigemischter Thiophtalsäure wird wiederholt mit Chloroform ausgezogen. Das Thiofluoresceïn ist unlöslich in Benzol, Chloroform und kaltem Wasser, wenig löslich in heiſsem, sehr leicht in Alkohol. In Alkalien löst es sich mit fuchsinrother Farbe und intensiv dunkelgrüner Fluorescenz. Durch Behandlung mit Brom in Eisessig wird ein geschwefeltes *Eosin* erhalten, dessen Farbenton röther als der des gewöhnlichen Eosins ist.

R. Flessa (1) machte eine Mittheilung über *Bromderivate des β-Naphtols* und *der Phtalsäure*. Zur Bromirung diente die Methode von Gustavson (2) : β-Naphtol reagirt auf überschüssiges Brom, das Bromaluminium enthält (3), noch bei 0° sehr heftig ein, weshalb es nur in kleinen Portionen einzutragen ist. Das breiförmige Product wird vom Brom durch Abdampfen, vom Aluminium durch mehrmaliges Ausziehen mit warmer concentrirter Salzsäure befreit, wodurch es eine hellgelbe Farbe

(1) Ber. 1884, 1479. — (2) JB. f. 1877, 400. — (3) Einige Gramm Aluminium werden in kleinen Stückchen in das Brom eingetragen, in dem sie sich unter Feuererscheinung lösen.

annimmt, dann entweder aus heifsem Nitrobenzol oder Terpentinöl umkrystallisirt, oder mit kaltem Benzol oder Toluol ausgezogen (wodurch färbende Bestandtheile entfernt werden), in Phenol gelöst und mit Aether gefällt. Das so erhaltene *Pentabrom-β-naphtol* $C_{10}H_2Br_5OH$ (1) ist ein farbloser nadlig-krystallinischer Körper vom Schmelzpunkt 237°, unlöslich in Aether, Alkohol und Eisessig, wenig löslich in heifsem Benzol, reichlicher in kochendem Xylol und Cumol. In heifser Lauge löst es sich sehr schwer, beim Erkalten scheidet sich die *Kalium-* oder *Natrium-Verbindung* als voluminöser Niederschlag aus. Letztere wird durch Suspendiren des Naphtols in Alkohol, Zusatz von Natron, Erwärmen und Vermischen des heifsen Filtrats mit warmem Wasser beim Erkalten in langen Nadeln $C_{10}H_2Br_5ONa$ erhalten. Durch zweistündiges Kochen von je 10 g Pentabrom-β-naphtol mit 100 ccm Salpetersäure (1,15) am Rückflufskühler wird es zu *Tetrabrom-β-naphtochinon* $C_{10}H_2Br_4O_2$ oxydirt. Dieses löst sich nur wenig in warmem Aether und Alkohol, etwas mehr in siedendem Eisessig und Chloroform, reichlich in heifsem Benzol, aus dem es durch Petroläther gefällt wird. Aus allen Lösungsmitteln scheidet es sich nur in krystallinischen Körnern von zinnoberrother Farbe und 164° Schmelzpunkt aus. Wird es aufs Neue mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,15 in obigem Verhältnifs mehrere Stunden auf 150° erhitzt, so geht es in *Tribromphtalsäure* $C_6HBr_3(COOH)_2$ über, welche sich in den erkalteten Röhren in dicken Krystallen ausgeschieden findet. Diese werden mit Wasser gewaschen, in Aether gelöst und die Lösung mit Petroläther vermischt, wodurch die Säure so gut wie vollständig in weifsen voluminösen krystallinischen Flocken gefällt wird. Sie löst sich sehr leicht in Aether, Alkohol, Eisessig, Alkalien und Ammoniak, reichlich in heifsem Wasser, aus dem sie beim Erkalten fast vollständig in kleinen glänzenden Blättchen auskrystallisirt. Die Tribromphtalsäure schmilzt bei 190 bis 191° und spaltet sich bei höherer Temperatur in Wasser und *Tribromphtalsäureanhydrid* $C_6HBr_3(CO)_2O$, welches in weifsen

(1) Ausbeute 90 Proc. der berechneten.

Blättchen sublimirt, bei 157° schmilzt, in kaltem Wasser fast unlöslich ist und sich in kochendem unter Rückbildung der Säure löst. Von den *Salzen der Tribromphtalsäure* sind die der alkalischen Erden in Wasser schwer löslich, die übrigen Metallsalze nahezu unlöslich. Das *Baryumsalz* $C_6HBr_3(CO_2)_2Ba . 2 H_2O$ krystallisirt aus viel heifsem Wasser in rosettenförmig gruppirten Blättchen. Das *Calciumsalz* $C_6HBr_3(CO_2)_2Ca . 2 H_2O$ ist schon in kaltem Wasser beträchtlich, in heifsem leicht löslich und krystallisirt in Blättchen. Das *Silbersalz* $C_6HBr_3(CO_2Ag)_2$ ist ein flockiger, in heifsem Wasser etwas löslicher Niederschlag. Das Anhydrid liefert mit *Resorcin* geschmolzen einen dem Fluorescein sehr ähnlichen Körper. — Durch Erhitzen mit Aluminiumbromid enthaltendem Brom scheint das *Pentabrom-β-naphtol* in eine bromreichere Verbindung überzugehen. — Durch directe Bromirung von *Phtalsäureanhydrid* nach Gustavson's Methode (1) entstehen nur geringe Mengen von gebromten Säuren.

F. O. Blümlein (2) hat eine der vorstehenden analoge Untersuchung in der *α-Reihe des Naphtalins* ausgeführt, aufserdem eine *Tetrabromphtalsäure* aus o-Xylol dargestellt. Aus *α*-Naphtol wird in derselben Weise, wie oben für die *β*-Verbindung beschrieben wurde, *Pentabrom-α-naphtol* erhalten. Das des überschüssigen Broms entledigte Rohproduct wird mit heifser Salzsäure von Aluminium, durch Kochen mit Cumol von färbenden Verunreinigungen befreit, dann aus heifsem Phenol und mehrmals aus heifsem Xylol umkrystallisirt. Es bildet dann feine verfilzte, schwach gelbliche Nädelchen vom Schmelzpunkt 238 bis 239°, die in Alkohol und Aether fast unlöslich, in heifsem Benzol, Xylol und Cumol schwer löslich sind. In Alkalien löst es sich leicht. *Pentabrom-α-Naphtolnatrium* $C_{10}H_2Br_5ONa$ krystallisirt beim Verdunsten der alkoholischen Lösung in langen, zu Büscheln vereinigten Nadeln. Es löst sich auch in Wasser sehr leicht. *Pentabrom-α-Naphtolkalium* $C_{10}H_2Br_5OK$ ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus in kleinen farblosen Nädelchen. Durch Kochen mit 10 Thln. Salpetersäure

(1) JB. f. 1877, 400. — (2) Ber. 1884, 2485.

vom spec. Gewicht 1,15 wird das Pentabrom-α-Naphtol in *Tetrabrom-α-Naphtochinon* übergeführt. Dieses krystallisirt aus Benzol in schönen goldgelben Blättchen, welche bei 255° sintern und bei 265° schmelzen; es ist in Alkohol und Aether wenig, in Eisessig und Benzol reichlich löslich. Das aus rohem oder nur mit Cumol ausgekochtem Pentabromnaphtol dargestellte Chinon ist scharlachroth und nur durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Benzol oder durch Sublimation zu reinigen. Wird Pentabrom-α-naphtol mit 10 Thln. Salpetersäure (spec. Gewicht 1,15) auf 150° erhitzt, so wird es langsamer oxydirt als die isomere β-Verbindung (1); nach 6 Stunden ist der gröfste Theil in Tetrabromnaphtochinon übergegangen und erst nach 18 stündigem Erhitzen (unter zeitweiligem Oeffnen der Röhren) in *Dibromphtalsäure* $C_6H_2Br_2(CO_2H)_2$ (die β-Verbindung liefert eine Tribromphtalsäure). Dieselbe ist im Alkohol, Aether und heifsem Wasser leicht, in Petroleumäther und kaltem Wasser schwer löslich. Aus einem Gemisch von Aether und Petroleumäther krystallisirt sie in langen sternförmig vereinigten Nadeln. Sie schmilzt bei 206°, indem sie unter Aufschäumen in ihr *Anhydrid* $C_6H_2Br_2(CO)_2O$ übergeht. Das letztere sublimirt in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 208°, schwer löslich in Aether und Wasser, leicht in Alkohol. Die *Salze der Dibromphtalsäure* sind, mit Ausnahme der Alkalisalze, in Wasser schwer löslich. Die nachstehend beschriebenen sind wasserfrei. Das *Calciumsalz* $C_8H_2Br_2O_4Ca$ und das *Baryumsalz* $C_8H_2Br_2O_4Ba$ sind flockige, nach längerem Stehen krystallinische Niederschläge. Das *Silbersalz* $C_8H_2Br_2O_4Ag_2$, ein flockiger Niederschlag, krystallisirt aus viel heifsem Wasser in feinen farblosen Blättchen. Mit Resorcin geschmolzen liefert das Dibromphtalsäureanhydrid einen in Alkalien mit rother Farbe und grüner Fluorescenz löslichen Körper. Die beschriebene Dibromphtalsäure ist verschieden von der Säure von Guareschi (2) und enthält die Bromatome demnach nicht in gegenseitiger p-Stellung. Für das α-Pentabromnaphtol folgt, dafs es drei Bromatome in dem das Hydroxyl

(1) Flessa, a. a. O. — (2) JB. f. 1885, 602.

führenden Kerne enthält. — o-Xylol (10 g), in eine Lösung von Aluminium (1 g) in Brom (100 g) getropft, reagirt äufserst heftig darauf unter Bromwasserstoffentwicklung. Das in einer Schale verdunstete Reactionsproduct, vom Aluminium durch Auskochen mit Salzsäure befreit, stellt *Tetrabrom-o-Xylol* $C_6Br_4(CH_3)_2$ dar und wird durch Krystallisiren aus Benzol in seidenglänzenden Nadeln erhalten. Es schmilzt bei 254 bis 255° und destillirt unzersetzt bei 374 bis 375°. In kochendem Alkohol und Aether ist es fast unlöslich, in heifsem Benzol oder Xylol leicht löslich. Tetrabrom-o-xylol wird von Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,15 selbst über 250° nur langsam angegriffen; mit Säure vom spec. Gewicht 1,20 wird bei 190° ein schwierig zu trennendes Gemisch von Tetrabromphtalsäure und Tribromnitrophtalsäure erhalten. Dagegen wird es bei Gegenwart von Brom (10 g auf 5 Tetrabromxylol) durch fünfstündiges Erhitzen mit (50 ccm) Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,15 auf 170° vollständig zu *Tetrabromphtalsäure* $C_6Br_4(CO_2H)_2$ oxydirt. Diese Säure ist in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich, auch in kochendem Wasser, aus dem sie in kleinen glänzenden Nädelchen krystallisirt. Aus Benzol schiefst sie in Prismen an. Sie schmilzt bei 266° unter Bildung ihres *Anhydrides* $C_6Br_4(CO)_2O$. Dieses sublimirt in farblosen, schwer löslichen Nädelchen vom Schmelzpunkt 258 bis 259°. Die Alkalisalze der Tetrabromphtalsäure sind in Wasser leicht löslich, die der übrigen Metalle schwer. Das *Baryumsalz* $C_8Br_4O_4Ba$ und das *Calciumsalz* $C_8Br_4O_4Ca$ sind weifse, körnig-krystallinische Niederschläge. Durch Schmelzen von Tetrabromphtalsäure mit Resorcin wird ein mit dem Eosin isomeres *Tetrabromfluoresceïn* erhalten, das sich in Alkalien und Ammoniak mit dunkelrother Farbe und prachtvoll grüner Fluorescenz löst.

W. Roser (1) hat mehrere Abhandlungen über *Phtalylderivate* veröffentlicht. In der ersten kommt Er zu dem Resultat, dafs Säuren, welche die Atomgruppe $C_6H_4(COOH)_{[1]}(CO-CH=)_{[2]}$ enthalten, unter der Einwirkung wasserentziehender Mittel in

(1) Ber. 1884, 2619, 2770, 2775.

Lactone $C_6H_4(\overline{C=C=)CO-O}$ übergehen. Wird *Aethylenbenzoyl-o-carbonsäure* $[C_6H_4(COOH)CO-CH_2-]_2$ (1) in 15 Thln. concentrirter Schwefelsäure durch Schütteln gelöst, so scheidet sich nach einiger Zeit *Aethindiphtalyl* (1) $(C_6H_4(\overline{C=CH-)CO-O})_2$ in feinen gelben Nadeln ab. *Benzoylessig-o-carbonsäure*, in Schwefelsäure gelöst und nach einiger Zeit mit Wasser gefällt, scheidet *Phtalylessigsäure* aus (2), deren Schmelzpunkt Er übrigens bei 260° findet (statt 243 bis 246° wie Gabriel). *Acetophenon-o-carbonsäure*, ebenso behandelt, lieferte einen amorphen Niederschlag, der nach dem Auskochen mit Wasser aus Alkohol und zuletzt verdünnter Essigsäure in farblosen Blättchen krystallisirte. Dieselben schmelzen bei 213 bis 215°, sind in Wasser unlöslich, in Essigsäure leicht löslich; ihre Formel ist $C_9H_6O_2$, doch sind sie nicht mit dem Methylenphtalid (2) identisch, sondern vielleicht polymer. Die Aethylenbenzoyl-o-carbonsäure wird auch durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure in Aethindiphtalyl übergeführt, jedoch entsteht dabei noch ein in kochendem Alkohol löslicher und daraus in feinen seidenglänzenden Nadeln krystallisirender Körper vom Schmelzpunkt 230 bis 231° und der Zusammensetzung $C_{18}H_{12}O_5$. Da derselbe die Eigenschaften einer Säure nicht besitzt, so kann er nicht das Zwischenglied $C_6H_4(\overline{CO)C(O})=CH-CH_2-CO-C_6H_4=COOH$ sein, sondern eher das Anhydrid $C_6H_4(\overline{CO)CO=CH_2-CH_2-CO-C_6H_4-CO-O}$, welches schon Gabriel (1) erhalten hat. Bei weiterer Einwirkung von Salzsäure im geschlossenen Rohr geht dasselbe in Aethindiphtalyl über.

Derselbe (3) erhielt bei der Darstellung von *Aethinphtalyl* nach Gabriel (4) durch Erhitzen von *Phtalsäureanhydrid* (3 Thln.) mit *Bernsteinsäure* (3 Thln.) und Natriumacetat (1 Thl.) neben Aethinphtalyl, welches in gröfster Menge entsteht, zwei Nebenproducte. Das erste wird durch Auskochen des

(1) Gabriel und Michael, JB. f. 1877, 663. — (2) Gabriel, dieser Bericht, weiter unten. — (3) Ber. 1884, 2770. — (4) JB. f. 1877, 663.

Reactionsproductes mit Wasser erhalten und ist als ein *Doppellacton* $C_{11}H_8O_4$ = $\begin{matrix} C_6H_4-C-CH_2-CH_2 \\ | \quad\; | \; | \qquad\quad | \\ CO-O\;O\text{———}CO \end{matrix}$ aufzufassen, das zweite ist isomeres *Isäthinphtalyl* und wird von dem Aethindiphtalyl durch Umkrystallisiren zunächst aus Nitrobenzol, dann aus Anilin getrennt. Das *Doppellacton* krystallisirt aus Alkohol in feinen glänzenden Nadeln, welche bei 120° schmelzen und gegen 240° sich zersetzen. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, sehr leicht in heifsem Alkohl; die Lösung reagirt nicht sauer. Durch Kochen mit Wasser löst es sich, indem es in *β-Benzoylpropion-o-carbonsäure* $C_{11}H_{10}O_5$ = COOH-$C_6H_4$-CO-$CH_2$-$CH_2$-COOH übergeht. Die Lösung hinterläfst beim Verdunsten einen in Wasser leicht löslichen Syrup, welcher nur langsam Krystallwarzen absetzt und beim Reiben porcellanartig erstarrt (1). Löst man ihn in Aether und setzt Petroleumäther bis zur bleibenden Trübung zu, so scheidet sich die Säure in glänzenden sechsseitigen Prismen vom Schmelzpunkt 137° aus. In Ammoniak löst sich das Doppellacton farblos, die Lösung wird aber beim Erwärmen violett und bei längerem Kochen roth; Säuren fällen alsdann stickstoffhaltige Nadeln, welche vermuthlich der Phtalimidylessigsäure (2) entsprechen. Die *β-Benzoylpropion-o-carbonsäure,* welche aus dem Lacton auch durch Behandlung mit Alkalien oder Carbonaten entsteht, ist in Alkohol und Wasser leicht löslich; wird die noch syrupförmige Säure längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und dann Wasser zugesetzt, so scheiden sich Krystalle des Doppellactons aus. Das *Calciumsalz* $C_{11}H_8O_5Ca$ scheidet sich beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung aus, wird aber beim Erkalten wieder gelöst; in Alkohol st es unlöslich. Das *Baryumsalz* $C_{11}H_8O_5Ba$ krystallisirt in kleinen glänzenden, in Wasser schwer löslichen Krystallen. Das *Silbersalz* $C_{11}H_8O_5Ag_2$ ist ein weifses unlösliches Pulver. Die Reduction des Doppellactons oder der aus ihm erhaltenen Säure führt zur *Phtalid-β-propionsäure* und *γ-Phenylbutter-o-carbon-*

(1) In diesem Syrup darf vielleicht die Dioxysäure COOH-$C_6H_4$-$C(OH)_2$-$CH_2$-$CH_2$-COOH angenommen werden. — (2) Roser, dieser JB., weiter unten.

*säure*. Erstere ensteht durch Behandlung einer alkalischen Lösung mit Natriumamalgam und wird durch Salzsäure als bald erstarrendes Oel gefällt. Sie krystallisirt aus Wasser in dünnen perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 121° und der Formel $C_{11}H_{10}O_4$(= $C_6H_4$(CO-O)-CH-$CH_2$-$CH_2$-COOH ?), ist in heifsem Wasser leicht löslich (und scheidet sich daraus geschmolzen aus) ebenso in Alkohol und Aether. Beim Kochen mit Erdalkalicarbonaten liefert sie Salze von der Formel $C_{11}H_9O_4\overset{I}{M}$; die so dargestellten *Calcium-* und *Baryumsalze* sind sehr leicht löslich und unkrystallisirbar, das *Silbersalz* $C_{11}H_9O_4Ag$ ist in kaltem Wasser ziemlich löslich. Ein Salz von der Formel $C_{11}H_{10}O_5\overset{I}{M}_2$ entsteht durch längeres Kochen der Phtalid-β-propionsäure mit Barythydrat, ist jedoch, wie die Alkalisalze der Diaterebinsäure und Diaterebilensäure (1) unbeständig, indem es beim Eindampfen wieder alkalisch wird; seine kalte Lösung gab mit Silbernitrat das schwer lösliche *Silbersalz* $C_{11}H_{10}O_5Ag_2$. — Das *Isoäthindiphtalyl* $C_{18}H_{10}O_4$ unterscheidet sich vom Aethindiphtalyl durch seine rothe Farbe. Es ist in Wasser und Alkohol unlöslich, leicht löslich in kochendem Nitrobenzol und Anilin, weniger in Eisessig, und krystallisirt in schön rothen Nadeln mit grünem Flächenglanz, welche bei 280° noch nicht schmelzen. Es hat schwach saure Eigenschaften, löst sich in kochenden Alkalien langsam unter Violettfärbung; beim Erhalten scheiden sich dunkelviolette Salze aus, welche durch Wasser zersetzt werden. Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid sowie Phenylhydrazin wirken auf Isoäthindiphtalyl nicht ein. Schwefelsäure löst es mit rother Farbe. Rauchende Salpetersäure löst es beim Erwärmen; Wasser fällt daraus hellgelbe Flocken, welche beim Krystallisiren aus Essigsäure Isoäthindiphtalyl zurückliefern. Die Constitutionsformel der Verbindung ist wahrscheinlich

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO-CH-CO\\CO-CH-CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 \text{ oder } C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle CH-CH\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4 \ (2).$$

(1) Roser, JB. f. 1882, 886. — (2) Diese, ursprünglich dem *Aethindiphtalyl* zugeschriebene Formel ist für letzteres durch $C_6H_4$(COO)C=CH-CH=C(COO)$C_6H_4$ zu ersetzen.

Derselbe (1) erhielt durch Erhitzen von *Phtalsäureanhydrid* (3 Thl.) mit *Pyroweinsäure* (3 Thl.) und Natriumacetat auf 240 bis 250° das dem Aethindiphtalyl homologe *Diphtalylpropin*

$$C_{19}H_{12}O_4 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C = C(CH_3)-CH = C \\ COO \qquad\qquad OCO \end{matrix}\right\rangle C_6H_4.$$

Es krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und Nitrobenzol in feinen gelben, bei 280° noch nicht schmelzenden Nadeln. Bei höherer Temperatur (290°) wurde aus obiger Mischung eine ziemliche Menge einer Verbindung $C_{11}H_{10}O_2$ erhalten, welche nach dem Auskochen der Masse mit Wasser durch Alkohol, in dem sie leicht löslich ist, ausgezogen wurde. Sie krystallisirt in feinen weifsen, bei 96° schmelzenden Nadeln, die auch in heifsem Wasser wenig löslich und mit Wasserdämpfen etwas flüchtig sind. Die Verbindung ist identisch mit der von Gabriel und Michael (2) aus Phtalsäureanhydrid und Isobuttersäure erhaltenen und wird als *Phtalylisopropyliden* $C_6H_4(COO)C=C(CH_3)_2$ angesehen, wahrscheinlich entstanden aus einem, dem weiter oben beschriebenen homologen, Doppellacton $C_6H_4(COO)C-CH(CH_3)-CH_2-COO$. Sie löst sich in kochender, alkoholhaltiger Kalilauge leicht auf unter Bildung von *Benzoylisopropyl-o-carbonsäure* $C_{11}H_{12}O_3 = C_6H_4(COOH)COCH(CH_3)_2$, deren Kaliumsalz sich aus der concentrirten Lösung als bald erstarrendes Oel abscheidet. Auch die Säure erscheint, durch Salzsäure isolirt, zunächst als Oel, das aber bald erstarrt. Sie krystallisirt aus Wasser in zu Blättern vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 120 bis 121°. Durch Reduction derselben mit Natriumamalgam wird ein flüssiges, mit Wasserdampf leicht flüchtiges *Phtalidisopropyl* $C_6H_4(COO)CH-CH(CH_3)_2$ erhalten.

S. Gabriel (3) theilte Näheres (4) über die Einwirkung von *Phtalsäureanhydrid* auf *Acetessigäther* bei Gegenwart von trockenem Natriumacetat mit. Der hierbei neben *Tri-o-benzoylen-*

(1) Ber. 1884, 2775. — (2) JB. f. 1878, 826. — (3) Ber. 1884, 1389. — (4) JB. f. 1881, 800.

*benzol* entstehende Körper $C_{12}H_8O_2$ vom Schmelzpunkt 209 bis 211°, welcher bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure eine Nitroverbindung $C_{12}H_7O_2 . NO_2$ (feine bräunliche Nadeln, die über 280° schmelzen) liefert, giebt beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 170 bis 175° einen neuen Kohlenwasserstoff $C_{21}H_{16}$, der den Namen *Phtalacen* (1) erhält, und mufs deshalb mit der verdoppelten Formel $C_{24}H_{16}O_4$ belegt werden. Die Bildung des Phtalacens läfst sich durch die Gleichung $C_{24}H_{16}O_4 + 9 HJ = C_{21}H_{16} + 2 H_2O + CO_2 + C_2H_5J + 8 J$ wiedergeben, die durch den Nachweis des Jodäthyls bestätigt wurde. Die Verbindung $C_{24}H_{16}O_4$ kann hiernach als *Phtalaconcarbonsäureäther* $C_{21}H_{11}O_2$–$CO_2$–$C_2H_5$ aufgefafst werden, indem mit *Phtalacon* das Phtalacenderivat $C_{21}H_{12}O_2$ ($= C_{21}H_{16} - H_4 + O_2$) bezeichnet wird. Die Verseifung des Aethers gelingt durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 250° oder vortheilhafter durch Lösen in 40 Thln. concentrirter Schwefelsäure, halbstündiges Erwärmen der blutrothen Lösung auf dem Wasserbade, Abkühlen und Eingiefsen in Wasser, wodurch die freie Phtalaconcarbonsäure als citronengelber Niederschlag abgeschieden wird. Wird die kochende alkoholische Lösung des entsprechend gereinigten Körpers mit heifser alkoholischer Kalilösung behandelt, so erstarrt sie sofort zu einem Brei feiner gelber Nadeln von *phtalaconcarbons. Kali* $C_{21}H_{11}O_2$–$CO_2K . H_2O$ (bei 110° getrocknet). Das analog bereitete *Natriumsalz* $C_{21}H_{11}O_2$–$CO_2Na . H_2O$ bildet feine goldgelbe Nadeln. Die freie *Phtalaconcarbonsäure* $C_{21}H_{11}O_2$–$CO_2H$, aus diesen Salzen durch Salzsäure abgeschieden und aus Eisessig umkrystallisirt, bildet gelbe mikroskopische Nädelchen, welche bei 280 bis 281,5° schmelzen, mäfsig in heifsem Alkohol, noch weniger in heifsem Eisessig löslich sind; ihre gelbe Lösung in Alkalien wird durch überschüssiges Alkali gefällt. Der Phtalaconcarbonsäureäther wird durch Erhitzen mit Zinkstaub in eisessigsaurer Lösung in *Hydrophtalaconcarbonsäureäther* $C_{24}H_{20}O_4 = C_{21}H_{18}(OH)_2$–$CO_2$–$C_2H_5$ übergeführt, welcher weifse, bei 211 bis 213° schmelzende

(1) Dieser JB. S. 567.

Krystalle bildet; derselbe verwandelt sich beim Eindampfen mit Alkalilauge in ein dunkles Harz, welches mit heißem Wasser eine schön indigblaue Lösung giebt, während gelbe Krystalle zurückbleiben. Durch Erhitzen von Phtalaconcarbonsäureäther mit salzs. Hydroxylamin, Alkohol und einigen Tropfen Salzsäure auf 180° wird *Dioximidophtalaconcarbonsäureäther* $C_{21}H_{11}(NOH)_2CO_2C_2H_5$ nach der Gleichung $C_{21}H_{11}O_2CO_2C_2H_5 + 2 NH_3O = C_{21}H_{11}(NOH)_2CO_2C_2H_5 + 2 H_2O$ erhalten. Derselbe krystallisirt aus heißem verdünntem Alkohol in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 263 bis 264°. Ebenso wie der Aether verhält sich die freie Phtalaconcarbonsäure: sie liefert, mit Zinkstaub und Natronlauge behandelt, die in mikroskopischen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 280° krystallisirende *Hydrophtalaconcarbonsäure* $C_{21}H_{13}(OH)_2CO_2H$ (das *Silbersalz* entspricht der Formel $C_{24}H_{15}O_4Ag$); mit salzs. Hydroxylamin und Alkohol erhitzt, die *Dioximidophtalaconcarbonsäure* $C_{21}H_{11}(NOH)_2COOH$, bräunlich gelbe, derbe, zu Gruppen vereinigte Nadeln, welche bei 272 bis 273° nach vorangehender Bräunung unter Schäumen schmelzen und mit Natronlauge eine gelbe Lösung geben, die durch überschüssiges Alkali nicht gefällt wird (Unterschied von Phtalaconcarbonsäure). Nach diesem Verhalten sind im *Phtalacon* zwei Carbonyle CO anzunehmen und diese stehen wahrscheinlich in directer gegenseitiger Bindung, weil nach V. Meyer (1) Doppelketone mit nicht direct verbundenen Carbonylen nur mit einem Mol. Hydroxylamin reagiren. — Bei Wiederholung der Reaction zwischen *Phtalsäureanhydrid* und *Malonsäureäther* konnte die früher (2) neben Tribenzoylenbenzol gewonnene Verbindung $C_9H_6O_3$ nicht wieder mit Sicherheit erhalten werden.

O. Miller (3) macht darauf aufmerksam, dafs Er die von Jacobsen (4) als neu beschriebene *β-Oxy-o-phtalsäure*

(1) Dieser JB. S. 1071. — (2) JB. f. 1881, 800. — (3) Ber. 1884, 552. — (4) JB. f. 1883, 1151; nachdem sich herausgestellt hat (Jacobsen, dieser JB. S. 1218), dafs die als Ausgangsmaterial zur Darstellung der Jacobsen'schen β-Oxy-o-phtalsäure dienende α-Nitro-o-toluylsäure nicht dieselbe Stellung hat wie die zu demselben Zwecke dienende Sulfo-o-toluyl-

bereits früher (1) unter dem Namen *α-Oxyphtalsäure* kurz beschrieben habe.

E. Gunter (2) hat gefunden, dafs Süfsenguth's (3) *Monobrompseudocumolsäure* mit der bei 174° schmelzenden *Monobromxylylsäure* identisch ist, welche durch Bromiren von Xylylsäure in Eisessig erhalten wird. Sie liefert, mit Natriumamalgam behandelt, eine Xylylsäure, welche bei 126° schmilzt und beim Erhitzen mit Salzsäure auf 220° m-Xylol abspaltet. Durch Schmelzen der gebromten Säure mit Kalihydrat wird wesentlich eine bei 170,5° schmelzende, Eisenchlorid nicht bläuende *Oxysäure* erhalten, die durch Salzsäure bei 200 bis 210° nicht gespalten wird (bei normaler Bildung müfste dieselbe $C_6H_2(OH)_{[1]}(CH_3)_{[2]}(CH_3)_{[4]}COOH_{[5]}$ sein); daneben eine eisenbläuende, mit Wasserdampf leicht flüchtige Oxysäure vom Schmelzpunkt 144°, welche durch Salzsäure bei 200 bis 210° in Kohlensäure und p-Xylenol zerfällt (daher vielleicht $C_6H_2(OH)_{[2]}(CH_3)_{[1]}(CH_3)_{[4]}(COOH)_{[3]}$?) und mitunter eine aus Wasser sehr schön krystallisirende, Eisenchlorid nicht bläuende Oxysäure, welche bei 153° schmilzt und durch Erhitzen mit Wasser auf 200 bis 210° in Kohlensäure und p-Xylenol gespalten wird (daher vielleicht $C_6H_2(OH)_{[1]}(CH_3)_{[2]}(COOH)_4(CH_3)_{[5]}$). *Monobrom-p-xylylsäure*, durch Bromiren von p-Xylylsäure dargestellt, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen bei 189° schmelzenden Nadeln, leicht in Alkohol, schwer in Wasser löslich. Das *Baryumsalz* derselben bildet derbe, zu Drusen vereinigte, in Wasser mäfsig leicht lösliche Nadeln, das *Calciumsalz* büschelförmige, in heifsem Wasser leicht lösliche Prismen, ebenso das *Cadmiumsalz*, während das *Kaliumsalz* leicht lösliche zusammenhängende kleine Nadeln und das *Kupfersalz* kleine hellblaue rhombische Tafeln darstellt.

J. M. Morgan (4) berichtete über einige *Derivate der o-Nitrozimmtsäure*. Leitet man einen mit Brom gesättigten

säure, bedürfen die Angaben von Jacobsen über seine Oxyphtalsäure einer näheren Erklärung. *S.* — (1) JB. f. 1881, 808. — (2) Ber. 1884, 1608. — (3) JB. f. 1882, 980. — (4) Ber. 1884, 219.

Luftstrom im Ueberschufs durch eine Lösung von o-nitrozimmts. Natron (2 Mol.) in Sodalösung (1 Mol.) (1), so bildet sich hauptsächlich *o-Nitrophenylbrommilchsäure*, welche nach der Entfernung harzartiger Nebenproducte durch Aether, beim Ansäuern niederfällt. Durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff gereinigt, krystallisirt dieselbe aus Aether, Alkohol oder Benzol, in denen sie leicht löslich ist, in farblosen rhombischen Tafeln. Wird ihre ätherische Lösung mit wenig starkem Ammoniak behandelt, so scheidet sich ein krystallinisches, in Wasser und Alkohol in der Kälte sehr schwer, in der Wärme etwas mehr lösliches Ammoniumsalz aus, welches der Formel $C_9H_{12}N_2O_6$ (besser als $C_9H_{10}N_2O_6$) entspricht, d. h. der des *o-nitrostycerins. Ammoniaks* $C_9H_8NO_6(NH_4)$. Das *Kaliumsalz* ist in Wasser wenig, in Alkohol schwer löslich, das *Natriumsalz* löst sich leicht in Wasser. Das *Ammoniumsalz* scheidet sich aus einer Lösung in verdünnter heifser Sodalösung beim Erkalten unverändert in Nadeln ab. In Folge seiner Eigenschaften läfst es sich auch aus einem Gemisch von o- und *p-Nitrozimmtsäure* bereiten. Die freie Säure $C_9H_9NO_6$ krystallisirt aus Alkohol oder Aether in farblosen durchscheinenden rechtwinkligen Prismen, welche bei 94° schmelzen und stärker erhitzt sich unter Grünfärbung zersetzen; über Schwefelsäure werden sie unter Gewichtsverlust trübe, beim Lösen in warmem Chloroform scheidet sich Wasser aus und beim Erkalten bilden sich rhombische Tafeln, die bei 108 bis 110° schmelzen und bei stärkerem Erhitzen unter Hinterlassung eines indigohaltigen Rückstandes verpuffen. Hierdurch wird die Substanz als *o-Nitrophenyloxyacrylsäure* (2) charakterisirt, während die Natur der bei 94° schmelzenden Säure noch zweifelhaft bleibt (3). Die Säure giebt sowohl in ihrer Hydratwie Anhydridform, in alkoholischer Lösung mit Ammoniak versetzt wieder das schwer lösliche Ammoniaksalz. Sie löst sich in rauchender Bromwasserstoffsäure unter geringer Wärmeent-

(1) Hierzu ist viel Wasser erforderlich, da sich o-nitrozimmts. Natron in Sodalösung schwer löst. — (2) Baeyer, JB. f. 1880, 585. — (3) Die betreffende Stelle der Abhandlung ist nicht verständlich. *S.*

bindung; beim Stehen der Lösung erfolgt eine krystallinische Ausscheidung, aus welcher durch Aether *o-Nitrophenylbrommilchsäure* aufgenommen wird. Dieselbe besafs die Eigenschaften der aus o-Nitrozimmtsäure durch Brom erhaltenen Säure, schmolz jedoch bei 135°, also um 10 bis 12° tiefer als jene (1). Der in Aether unlösliche Theil der Ausscheidung bestand aus Indigoblau und einem in Eisessig löslichen und daraus in Nadeln krystallisirenden Körper, der bei längerem Kochen mit Eisessig zersetzt wird. Die Nadeln besitzen Seidenglanz, den sie bei 100° verlieren (unter Essigsäureentwicklung) und schmelzen etwas über 320° unter Schwärzung. Sie lösen sich in Wasser, Alkohol und Aether schwer; selbst sehr verdünnte Lösungen geben mit dem geringsten Alkaliüberschuls einen indigoblauen, durch Säuren zersetzbaren Niederschlag. Die von der Ausscheidung filtrirte Bromwasserstoffsäure giebt beim Verdünnen einen gelben Niederschlag, der mit Aether gewaschen und aus Aceton oder Essigäther umkrystallisirt glänzend rothe rechtwinklige Prismen bildet. Dieselben schmelzen bei 255°, sind sublimirbar, lösen sich in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff schwer, in Alkohol leichter und besitzen die Formel $C_8H_6BrNO_2$ oder $C_{16}H_{10}Br_2N_2O_4$.

J. Plöchl (2) machte eine weitere (3) Mittheilung über *Benzoylimidozimmtsäure.* Erhitzt man dieselbe mit concentrirtem wässerigem Ammoniak im geschlossenen Rohr, so krystallisirt beim Erkalten das *Anhydrid (Lactimid) der α-Benzoyldiamidohydrozimmtsäure* $C_6H_5{-}CH(\overline{NH){-}CH(NHCOC_6H_5){-}C}O$ in glänzenden Nadeln oder Prismen aus (bis 75 Proc. der angewendeten Säure), die durch einmaliges Umkrystallisiren rein erhalten werden. Es schmilzt bei 187°, reagirt neutral, ist unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren oder Alkalien, wenig löslich in Aether, reichlich in heifsem Alkohol oder starker Essigsäure. Durch heifse Mineralsäuren oder Alkalien wird es zersetzt (siehe

(1) Für letztere ist jedoch kein Schmelzpunkt angegeben; auch dieser Abschnitt der Mittheilung ist unklar. *S.* — (2) Ber. 1884, 1616. — (3) JB. f. 1883, 1202.

unten). Neben dem Lactimid findet sich in der Mutterlauge *Benzamid* vor (aus der Benzoylimidozimmtsäure durch Aufnahme von Wasser neben Phenylglycidsäure entstanden : $C_6H_5$–CH–CH(NCOC$_6$H$_5$)COOH + $H_2O$ = $C_6H_5$–CH–CH(O)–COOH + $NH_2$–COC$_6$H$_5$), welches sich bei weiterer Concentration derselben ausscheidet, und in etwas gröſserer Menge eine mit der Benzoylimidozimmtsäure isomere Säure, die *α-Benzoylamidozimmtsäure* $C_6H_5$–CH=C(NHCOC$_6$H$_5$)COOH, die beim Ansäuern der Mutterlauge zuerst als Oel, dann krystallinisch abgeschieden wird. Dieselbe wird auch erhalten durch mehrstündiges Kochen des Lactimids mit verdünnter Salzsäure am Rückfluſskühler und krystallisirt beim Erkalten sogleich rein in warzenförmig vereinigten Prismen aus. Sie schmilzt bei 131°, ist sehr leicht löslich in Aether und Alkohol, löslich in heiſsem Wasser, aus dem sie in sehr feinen langen Nadeln krystallisirt, und verdünnter Essigsäure. Sie ist eine starke Säure und bildet gut krystallisirende Salze. Das *Natriumsalz* ist in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich. Die Bildung dieser Säure aus der Benzoylimidozimmtsäure erklärt Plöchl durch eine der Umwandlung von Hydrobenzamid in Amarin analoge Umlagerung, während die aus dem Lactimid auf Abspaltung von Ammoniak beruht. Wird Benzoylamidozimmtsäure oder das Lactimid mit 20 procentiger Salzsäure einige Stunden auf 120° erhitzt, so wird sie gröſstentheils in Benzoësäure und *α-Amidozimmtsäure* $C_6H_5$–CH=C(NH$_2$)–COOH gespalten; man filtrirt von der ausgeschiedenen Benzoësäure, entfernt den Rest derselben durch Aether, dampft zur Trockne, löst in wenig Wasser und fällt die Amidosäure durch essigs. oder kohlens. Natron. Der mit Alkohol gewaschene Niederschlag wird in ammoniakhaltigem Wasser gelöst und durch ein etwa gleiches Vol. Alkohol in weiſsen silberglänzenden Blättchen gefällt. In ihren Eigenschaften hat die *α*-Amidozimmtsäure groſse Aehnlichkeit mit dem Phenylalanin (1), das *Kupfersalz* enthält ebenfalls 2 $H_2O$. Dagegen ist das *salzs. Salz*, durch

(1) JB. f. 1883, 1192.

Eindampfen mit Salzsäure und Krystallisiren aus wenig heißem Wasser in platten Nadeln erhalten, nach der Formel $(C_9H_9NO_2)_2$ HCl zusammengesetzt und in kaltem Wasser und Alkohol ziemlich schwer löslich. Bei raschem Erhitzen liefert die Amidosäure *Styrolamin* und das Lactimid der Säure. Salpetrige Säure führt sie in eine ölige schwer lösliche Oxysäure über, Reductionsmittel in *Phenylalanin*. — Bei der Darstellung der α-Amidozimmtsäure wird als Nebenproduct Phenylessigsäure und Ameisensäure gebildet, deren Enstehung sich wie folgt deuten läſst : $C_6H_5$–CH=C$(NH_2)$COOH + $H_2O$ = $C_6H_5$–$CH_2$–C(OH, $NH_2$)–COOH = $C_6H_5$–$CH_2$–$CONH_2$ + HCOOH. Sodann: $C_6H_5$–$CH_2$–$CONH_2$ + $H_2O$ = $C_6H_5$–$CH_2$–COOH + $NH_3$.

A. Einhorn und G. Prausnitz (1) fanden die Angabe von Basler (2), daſs *p-Nitrophenyl-β-milchsäure* durch Erhitzen mit alkoholischer Chlorzinklösung auf 100 oder 120° in das zugehörige Lacton zurückgeht, nicht bestätigt. Sie erhielten vielmehr sowohl aus dieser als aus den isomeren o- und m-Säuren durch Erhitzen mit Chlorzink und Methyl- oder Aethylalkohol die Methyl- resp. Aethyläther der angewendeten Säuren. Aus der o-Säure wurde so der bei 51° schmelzende Methyläther, aus der p-Säure der bei 73 bis 74° schmelzende Methyl- und der bei 45 bis 46° schmelzende Aethyläther gewonnen. Der analog erhaltene *m-Nitrophenyl-β-milchsäureäther* bildete Krystalle vom Schmelzpunkt 56°, welchen auch ein aus dem Silbersalz der m-Säure durch Jodäthyl dargestelltes Präparat besaſs. In keinem Falle wurde das Auftreten von Kohlensäure beobachtet, welche sich bei der, die Zersetzungstemperatur etwa enstandenen Lactons überschreitenden Versuchstemperatur hätte bilden müssen.

H. Hochstetter (3) hat die *Melilotsäure* näher untersucht, hauptsächlich um zu entscheiden, ob das Anhydrid derselben zu dem Cumarin thatsächlich in der nahen Beziehung

(1) Ber. 1884, 1659. — (2) JB. f. 1883, 1184. — (3) Ann. Chem. 226, 355.

stehe, welche die Formeln $C_6H_4(O)CH_2-CH_2-CO$ und $C_6H_4(O)CH=CH-CO$ ausdrücken. Die Darstellung der Melilotsäure aus Cumarin geschah wesentlich nach Zwenger (sie schmolz bei 88°), ebenso die ihres Anhydrids. Die Melilotsäure verhält sich dem analog constituirten Lacton der δ-Oxycapronsäure außerordentlich ähnlich. Sie geht schon beim Kochen mit Wasser oder verdünnter Salzsäure zum kleinen Theile in das Anhydrid über. Demzufolge ist auch die Umwandlung des Anhydrids in die Säure durch Kochen mit Wasser keine vollständige. In der Kälte wird das Anhydrid von Wasser und auch von einer concentrirten Kaliumcarbonatlösung äußerst langsam gelöst, d. h. in Säure übergeführt. Wie die o-Cumarsäure (1), so wird auch die Melilotsäure durch Lösen in bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure anhydrisirt; das Anhydrid scheidet sich auch bei längerem Stehen nicht ab, wird aber durch Chloroform extrahirt. Durch Einleiten eines (1 Mol.) Brom enthaltenden Luftstromes in (1 Mol.) *Melilotsäureanhydrid* bei 170 bis 200° wird dasselbe in *Cumarin* übergeführt, wodurch das nahe Verhältniß beider Substanzen sehr wahrscheinlich gemacht wird. Brom in Schwefelkohlenstoff gelöst wirkt auf die moleculare Menge eben darin gelösten Melilotsäureanhydrids unter langsamer Entfärbung, Entwickelung von Bromwasserstoff und Abscheidung von krystallinischem *Monobrommelilotsäureanhydrid* $C_9H_7BrO_2$. Aus Chloroform krystallisirt dasselbe in farblosen dicken Prismen vom Schmelzpunkt 106°. Es ist als $C_6H_3Br(O)CH_2-CH_2-CO$ aufzufassen, da auch durch längeres Kochen mit Alkalien kein Brommetall gebildet wird. Es löst sich in Alkohol und Chloroform ziemlich leicht, in Schwefelkohlenstoff schwer. Von kaltem Wasser und kalten Lösungen kohlens. Alkalien wird es nur sehr langsam verändert. Durch längeres Kochen mit Wasser wird es größtentheils, aber nicht vollständig in *Monobrommelilotsäure* $C_9H_9BrO_3$ umgewandelt

(1) Ebert, dieser JB. S. 1248.

(umgekehrt geht diese bei gleicher Behandlung zum kleinen Theil in das Anhydrid über). Diese krystallisirt aus Chloroform in rechtwinkligen, demantglänzenden Tafeln, ist ziemlich leicht löslich in Alkohol und warmem Chloroform, schwer in Wasser. Sie schmilzt bei 141 bis 142° und geht dabei in das Anhydrid über.

G. Ebert (1) machte eine ergänzende Mittheilung über *Cumarin, Cumaron* (2) und *o-Cumarsäure.* Cumarin löst sich in bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure leicht und reichlich auf. Wird in diese Lösung bei 0° nochmals Bromwasserstoff eingeleitet, so scheidet sich ein Krystallbrei aus, der sich aber bei Zimmertemperatur rasch wieder löst; in dieser Lösung bilden sich bei 24 stündigem Stehen grofse, glänzende durchsichtige Krystalle, die bei 42 bis 45° schmelzen, aber an der Luft sogleich Bromwasserstoff verlieren und reines Cumarin als weifses Pulver hinterlassen. Eine ähnliche Unbeständigkeit zeigt das *Cumarindibromid* von Perkin (3). Erwärmt man es am Rückflufskühler mit Wasser, so scheidet sich plötzlich Brom aus, dessen Dämpfe den Apparat erfüllen; bei weiterem Erwärmen verschwindet es wieder und wenn man nach zweistündigem Kochen im Dampfstrom destillirt, so geht mit den Wasserdämpfen Cumarin (50 bis 70 Proc. des in Dibromid enthaltenen) und *β-Monobromcumarin* $C_6H_3Br(O)C_2H_2CO$ (3) über, welche durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser getrennt werden können, während eine ziemliche Menge *α-Dibromcumarin* $C_6H_3Br(O)C_2HBrCO$ im Rückstand bleibt. — *o-Cumarsäure* wird aus Cumarin (10 g) am besten dargestellt, indem man es mit einer Lösung von Natrium (3,5 g) in absolutem Alkohol (60 bis 70 ccm) 1 bis $1^1/_2$ Stunden am Rückflufskühler kocht, dann mit Wasser verdünnt, den Alkohol verjagt und ansäuert. Die durch Lösen in Soda und Schütteln mit Aether gereinigte Säure krystallisirt aus Wasser in gefiederten bei 208° schmelzenden Nadeln (erhal-

(1) Ann. Chem. 226, 347. — (2) JB. f. 1882, 954. — (3) Perkin, JB. f. 1870, 715; f. 1872, 565.

ten 9,2 g). Sie ist in Chloroform und Schwefelkohlenstoff unlöslich, in reinem Aether sehr schwer löslich, leicht in Alkohol. Mit Wasserdampf ist sie nicht flüchtig. Umgekehrt wird aus o-Cumarsäure sehr leicht und in fast theoretischer Menge Cumarin erhalten, indem man sie in bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure löst und die Lösung nach 24 Stunden in Wasser gieſst; das *Cumarin* scheidet sich theils in Blättchen ab, theils wird es durch Ausschütteln mit Aether gewonnen. Wird o-Cumarsäure (1 Mol.) mit einer Lösung von Brom (1 Mol.) in Schwefelkohlenstoff übergossen, so verschwindet dasselbe nur sehr langsam. Aus dem (ungelöst gebliebenen) Product wird durch absoluten Aether eine Substanz aufgenommen, die durch Schwefelkohlenstoff aus der Lösung krystallinisch abgeschieden wird, bei etwa 111° schmilzt und an der Luft beständig Bromwasserstoff verliert. Nach längerem Verweilen derselben neben Kalihydrat bleibt das *β-Dibromcumarin* von Perkin zurück. Daſs die Formel der o-Cumarsäure nicht verdoppelt werden darf, ergab sich aus der Bestimmung der *Dampfdichte* des bei 293° siedenden *Methylcumarsäuremethyläthers* (gefunden 6,25 und 6,78). — *Cumaron* in wässerig-alkoholischer Lösung wird durch Natriumamalgam nicht angegriffen. Rauchende Brom- oder Jodwasserstoffsäure verwandeln es in amorphe Condensationsproducte, ebenso ein Tropfen concentrirter Schwefelsäure. Cumarindibromid liefert beim Kochen mit Wasser viel Cumaron, daneben bromhaltige Körper. Durch alkoholisches Kali wird es in Bromwasserstoff und *Monobromcumaron* $C_8H_5BrO$ zerlegt, das mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist, bei 36° schmilzt und einen starken Geruch besitzt; es ist in Alkohol und Aether sehr leicht löslich, unlöslich in Wasser und Alkalien. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in Nadeln.

H. v. Pechmann (1) hat eine neue *Bildungsweise der Cumarine* aufgefunden, welche darin besteht, *Phenole* mit *Aepfelsäure* und Schwefelsäure (oder Chlorzink) zu erwärmen. Er erklärt die Reaction durch die Annahme, daſs die Aepfelsäure

(1) Ber. 1884, 929.

zunächst in Ameisensäure (an deren Stelle Kohlenoxyd auftritt) und den Halbaldehyd der Malonsäure zerfalle (COOH–CH(OH) –$CH_2$–COOH = HCOOH + CHO–$CH_2$–COOH) und daſs letzterer sich mit dem Phenol condensire, worauf durch Abspaltung zweier Mol. Wasser Cumarinbildung eintrete : $C_6H_5OH$ + CHO –$CH_2$–COOH = $C_6H_4$(OH)–CH(OH)–$CH_2$–COOH = $C_6H_4$(O)–CH=CH–CO + $H_2O$ (1). Phenol selbst reagirt nur schwer, das Auftreten von Cumarin wurde hier nur durch den Geruch erkannt. Erhitzt man aber (die im Nachstehenden beschriebene Methode gilt mutatis mutandis auch für die anderen Cumarine) eine innige Mischung gleicher Mol. *Resorcin* und Aepfelsäure mit dem doppelten Gewicht concentrirter Schwefelsäure bis zum beginnenden Schäumen, entfernt dann die Flamme und gieſst nach Beendigung der meist freiwillig sich fortsetzenden Reaction die abgekühlte Masse, welche nicht zu intensiv gefärbt sein soll, in die fünffache Menge Eiswasser, so scheidet sich nach längerem Stehen *Umbelliferon* $C_6H_3$(OH, O)–CH=CH–CO als zunächst röthliche Krystallmasse aus, die durch Kochen mit Wasser und Thierkohle und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in fast farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 225° erhalten wird (Ausbeute durchschnittlich 50 Proc. der theoretischen). Die *Acetylverbindung* schmolz bei 140°. In derselben Weise wird bei Anwendung von *Pyrogallol* an Stelle von Resorcin *Daphnetin* erhalten. Das Rohproduct wird hier am besten einmal aus verdünnter Essigsäure, dann aus kochendem Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Das Daphnetin schmolz bei 255 bis 256° und zeigte alle Reactionen des aus Daphnin dargestellten. Es ist somit, wie schon Stünkel (2) vermuthete, als ein *Dioxy-*

(1) Die Reaction entspricht in ihren letzten beiden Phasen vollkommen der Synthese von Cumarinen und Oxycumarinen mittelst Acetessigäther nach v. Pechmann und Duisberg (JB. f. 1883, 1065), auf welche auch die Bildung des *Betocyanins* (Methylumbelliferons) aus Resorcin, Citronensäure und Schwefelsäure zurückzuführen ist (Wittenberg, JB. f. 1881, 550; vgl. Schmid, JB. f. 1882, 716). — (2) JB. f. 1879, 867.

*cumarin* aufzufassen und zwar von der Stellung $C_6H_2(OH_{[1]}, OH_{[2]}, O_{[3]})CH=CH-CO_{[4]}$ (1). Die vermittelst Essigsäureanhydrid und Natriumacetat resp. Benzoylchlorid dargestellten Aether sind nicht wie Stünkel (2) meinte als Mono-, sondern als *Diacetyldaphnetin* $C_9H_4(C_2H_3O)_2O_4$ (Schmelzpunkt 128 bis 129°) resp. *Dibenzoyldaphnetin* $C_9H_4(C_7H_5O)_2O_4$ (Schmelzpunkt 152°) aufzufassen; diefs beweist sowohl die Analyse (3) als das Verhalten gegen verdünnte Alkalien, von denen sie zuerst nicht verändert, bald aber unter Verseifung gelöst werden.

H. v. Pechmann und W. Welsh (4) haben bei weiterer Anwendung der im vorangehenden Artikel beschriebenen Synthese gefunden, dafs die Reactionsfähigkeit der einzelnen *Phenole* gegen *Aepfelsäure* und Schwefelsäure eine sehr verschiedene ist. Während Resorcin, Orcin und Pyrogallol reichliche Mengen der entsprechenden Cumarine liefern, geben Phenol, Kresol, Thymol, Hydrochinon und Naphtol nur geringe Ausbeuten, Phloroglucin gar kein Cumarin. Aus *Thymol* wird *o-Methyl-p-Propylcumarin* $C_6H_2(CH_3)_{[1]}(C_3H_7)_{[4]}O_{[3]}(CH=CH-CO)_{[2]}$ erhalten. Durch Behandlung der ätherischen Lösung mit Natronlauge von unverändertem Thymol befreit, krystallisirt es aus Wasser oder sehr verdünntem Alkohol in feinen weifsen Nadeln von angenehmem cumarinartigem Geruch. Es schmilzt bei 53° und siedet unzersetzt bei 220 bis 230°, ist sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Benzol; gegen Alkalien verhält es sich wie Cumarin. *Hydrochinon* giebt das *m-Oxycumarin* $C_6H_3(OH)_{[1]}O_{[4]}(CH=CH-CO)_{[3]}$. Das Rohproduct wird in verdünntem Alkali gelöst, durch Kohlensäure gefällt und aus salzsäurehaltigem kochendem Wasser umkrystallisirt. Es bildet farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 248 bis 250°, schwer löslich in Wasser,

(1) Dieses Resultat stimmt vollkommen mit dem von Will und Jung (dieser JB. weiter unten) beim Abbau des Daphnetins erhaltenen überein. — (2) JB. f. 1879, 867. — (3) Es ist jedoch zu bemerken, dafs die Analysen durchweg weniger Wasserstoff ergaben, als die Formel verlangt. *S.* — (4) Ber. 1884, 1646.

leicht in Alkohol und Eisessig. Die Lösungen in Schwefelsäure und in Alkalien sind farblos und fluoresciren nicht. Eisenchlorid giebt keine Reaction. Das *Acetylderivat* bildet schöne, bei 147° schmelzende Nadeln, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. *Homoumbelliferon*, $C_6H_2(CH_3)_{[1]}(OH)_{[3]}O_{[5]}(CH{=}CH{-}CO)_{[6]}$, wird ebenso aus dem *Orcin* dargestellt. Man reinigt es durch Lösen in verdünntem Alkali, Fällen mit Schwefelsäure und Umkrystallisiren aus Aceton. Es zeigt gelbliche Täfelchen vom Schmelzp. 248°, löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, unlöslich in Wasser, Benzol und Chloroform. In Alkalien sowie in concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit blauer Fluorescenz; erstere Lösungen werden beim Erwärmen farblos. Eisenchlorid giebt keine Reaction. Die *Acetylverbindung* ist identisch mit dem von Tiemann und Helkenberg (1) aus Orcylaldehyd dargestellten *Homacetoxycumarin* (Schmelzpunkt 126 bis 127°). Durch Schmelzen mit Kali wird es in Essigsäure und Orcylaldehyd (1) gespalten. — Aus *β-Naphtol* wird ein *β-Naphtocumarin* $C_{10}H_6(O)CH{=}CH{-}CO$ gewonnen, welches von dem von Kauffmann (2) erhaltenen verschieden ist. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in gelblichen bei 141° schmelzenden Nadeln, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol, Eisessig, Benzol und Chloroform. *α-Naphtol* gab nur Spuren eines krystallisirenden Productes. — *Phloroglucin* gab beim Erhitzen mit Aepfelsäure und Schwefelsäure das nach den Untersuchungen von Will (3) zu erwartende Aesculetin *nicht*.

C. Stöhr (4) hat die *Hydro-p-cumarsäure* (5) ausführlich untersucht. Die Darstellung geschah wie folgt. *p-Nitrozimmtsäureäther* (in Portionen von 30 bis 40 g) wird in der dreifachen Menge Alkohol suspendirt und Zinkstaub (das Doppelte der berechneten Menge) und Salzsäure allmählich eingetragen, indem die Heftigkeit der eintretenden Reaction wenig oder gar nicht

(1) JB. f. 1879, 556. — (2) JB. f. 1882, 751. — (3) JB. f. 1883, 928. — (4) Ann. Chem. 225, 57. — (5) JB. f. 1867, 482.

gemäſsigt wird, da sonst nur die Nitrogruppe reducirt wird. Nach 24 Stunden wird filtrirt, mit Natriumcarbonat möglichst neutralisirt und mit Natriumacetat das *Zinkdoppelsalz* der *p-Amidohydrozimmtsäure* gefällt. Dieses ist blätterig-krystallinisch, sehr leicht in Salzsäure, kaum in kaltem, mehr in heiſsem Wasser und Alkohol löslich. Es wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die berechnete Menge Natriumnitrit zugesetzt, die überschüssige salpetrige Säure durch einen Luftstrom möglichst entfernt und dann zuerst auf dem Wasserbade, zuletzt auf freiem Feuer erhitzt. Die Lösung wird concentrirt und mit Aether ausgezogen, die Säure aus Wasser umkrystallisirt. Aus Aether krystallisirt die p-Hydrocumarsäure in wohlausgebildeten Krystallen vom Schmelzpunkt 128 bis 129°, die nach Haushofer's (1) Bestimmung dem monoklinen System angehören. In einer kalten wässerigen Lösung der Säure bewirkt wenig Eisenchlorid eine blaugraue Färbung; beim Stehen der Lösung, schneller beim Erwärmen werden lichtgraue Flocken des Eisensalzes abgeschieden. Das Verhalten gegen Salpetersäure und Millon's Reagens wird ebenfalls genauer beschrieben. Fehling'sche Lösung reducirt die Säure nicht (2). Das *Ammonsalz* bildet strahlige, in Wasser sehr leicht lösliche Krystalle. Das scheinbar amorphe *Silbersalz* besteht aus feinen mikroskopischen Nadeln und ist in Wasser ziemlich leicht löslich; die wässerige Lösung schwärzt sich am Licht, das feste Salz nur wenig. Der *Aethyläther* ist ein dickliches Oel von rhabarberähnlichem Geruch; bei längerem Stehen desselben mit Ammoniak scheidet sich das *Amid* in Nadelbüscheln ab, die sich in warmem Wasser leicht lösen, beim Erhitzen theilweise sublimiren und sich dann unter Ammoniakentwicklung zersetzen. *Dibrom-p-hydrocumarsäure* $C_6H_2(OH)Br_2CH_2-CH_2-COOH$ wird erhalten durch Zusatz von Bromwasser zu einer stark verdünnten wässerigen Lösung der p-Hydrocumarsäure bis zur Gelbfärbung und Entfernen des überschüssigen Broms durch schweflige Säure; aus der von

(1) JB. f. 1883, 1171. — (2) Entgegen den Angaben von Hlasiwetz und Glaser u. Buchanan.

geringen harzigen Abscheidungen möglichst rasch abgegossenen Flüssigkeit scheidet sie sich in grofsen weifsen Flocken aus. Ebenso entsteht sie durch Uebergiefsen der p-Hydrocumarsäure mit einer Lösung von überschüssigem Brom in Schwefelkohlenstoff und Verdunsten nach mehrtägigem Stehen. Sie kann aus kochendem Wasser, aus Alkohol oder heifser verdünnter Essigsäure krystallisirt werden und wird so resp. in feinen Nadeln, wohlausgebildeten Prismen oder schönen Nadeln erhalten, die bei 107 bis 108° schmelzen, in Wasser schwer, in Alkohol und Eisessig leicht löslich sind. Concentrirte Salpetersäure löst sie leicht; auf Wasserzusatz wird sie — auch nach gelindem Erwärmen — unverändert abgeschieden, bei stärkerem Erhitzen tritt völlige Zersetzung ein, bei Gegenwart von Silbernitrat unter Abscheidung alles Broms als Bromsilber. Sie bildet leicht neutrale Salze. Die Salze der Alkalien und Erdalkalien sind leicht, die der Schwermetalle schwer löslich. Das *Ammonsalz* $C_9H_6Br_2O_3(NH_4)_2$ krystallisirt aus der mit Ammoniak vermischten Lösung der Säure in wenig heifsem Alkohol sogleich in Nadeln aus (durch Eindampfen wird ein dunkles, theilweise zersetztes Salz erhalten). Aus seiner Lösung fällt Silbernitrat das *Silbersalz* $C_9H_6Br_2O_3Ag_2$ als amorphen, am Lichte dunkelnden Niederschlag, der sich auch in kochendem Wasser sehr wenig löst und schon beim Erhitzen mit ganz verdünnter Salpetersäure Bromsilber abscheidet. Das *Kupfersalz* ist ein schmutziggelber, das *Bleisalz* ein farbloser, das *Ferrisalz* ein schmutziggrauer amorpher Niederschlag. — Die p-Hydrocumarsäure wird als Phenol sehr leicht nitrirt. *Mononitrohydro-p-cumarsäure* $C_9H_9(NO_2)O_3$ wird erhalten, indem man die fein gepulverte Säure in eine Mischung von 8 Thln. concentrirter (1) Salpetersäure mit 1 bis 2 Thln. Wasser unter Kühlung einträgt, so dafs die Temperatur nicht über + 10° steigt, und dann in Wasser giefst. Sie ist auch in kochendem Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus in büschelförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 90,5°.

(1) Das spec. Gewicht ist nicht angegeben, aber nach den Angaben bei der Darstellung der Dinitrosäure wahrscheinlich 1,4.

In Alkohol löst sie sich sehr leicht. Ihre Salze sind gelbroth, deren Lösungen intensiv roth gefärbt. Der *saure Methyläther*, mittelst Chlorwasserstoff dargestellt, bildet gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 64°, der *saure Aethyläther* concentrisch gruppirte flache Nadeln vom Schmelzpunkt 38°; sie besitzen noch stark saure Eigenschaften. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wird die Säure nicht in Oxyhydrocarbostyril verwandelt, woraus man schliefsen kann, dafs die Nitrogruppe nicht die o-Stellung (also die m-Stellung) zur Seitenkette $CH_2$–$CH_2$–COOH hat. An einem directen Beweise hierfür fehlt es noch. *Dinitrohydro-p-cumarsäure* $C_6H_2(NO_2)_2(OH)CH_2$–$CH_2$–COOH wird dargestellt durch Eintragen von p-Hydrocumarsäure in 10 Thle. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,4 unter Vermeidung zu starker Erwärmung und Eingiefsen in Wasser. Sie ist auch in heifsem Wasser nur wenig löslich und krystallisirt daraus in grofsen kammförmig gezähnten Krystallaggregaten oder farnkrautähnlichen Blättern vom Schmelzpunkt 137,5°. Aus Eisessig wird sie in mehrere Centimeter langen Krystallen erhalten, die nach Haushofer's (1) Messung dem rhombischen System angehören. Sie bildet zwei Reihen von Salzen und Aethern. Das *saure Ammonsalz* $C_6H_2(NO_2)_2(OH)CH_2$–$CH_2$–$COONH_4$ wird aus dem neutralen durch Liegen an der Luft oder Eindampfen der Lösung erhalten. Es krystallisirt aus Wasser, in dem es sehr leicht löslich ist, in Nadeln, schöner aus Alkohol und schmilzt bei 230° unter Zersetzung. Das *saure Baryumsalz* krystallisirt aus Wasser in warzenförmig gruppirten Nadeln, das saure *Calciumsalz* aus der mit Clorcalcium versetzten mäfsig concentrirten Lösung des Ammonsalzes in schönen prismatischen Krystallen. Das *saure Bleisalz* bildet citronengelbe mikroskopische Nadeln, auch in kochendem Wasser kaum löslich. Das *saure Silbersalz* $C_9H_7N_2O_7Ag$ wird aus der Lösung des Ammonsalzes durch Silbernitrat in rothgelben Flocken gefällt, die rasch krystallinisch werden. Aus kochendem Wasser krystallisirt es in büschelförmig gruppirten gelbrothen Nadeln.

(1) JB. f. 1883, 1171.

Vermittelst Silbercarbonat konnte es nicht erhalten werden. Durch Alkyljodüre wird es in die sauren Aether (s. w. unten) übergeführt, womit die Constitution der sauren Salze erwiesen ist. Das *neutrale Ammonsalz* $C_9H_6N_2O_7(NH_4)_2$ fällt aus der alkoholischen Lösung der Säure auf Zusatz von Ammoniak in gelben Nadeln aus, die mit Aetheralkohol gewaschen und rasch getrocknet werden müssen. Das *neutrale Silbersalz* $C_9H_6N_2O_7Ag_2$ scheidet sich aus der mit überschüssigem Silbercarbonat gekochten wässerigen Lösung der Säure in dunkelrothen, kugelich gruppirten Nadeln aus. Es ist schwerer löslich als das saure Salz. Die sauren Aether werden durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung der Säure in den betreffenden Alkoholen dargestellt. Sie sind fast farblos. Der *saure Methyläther* $C_6H_2(NO_2)_2(OH)CH_2{-}CH_2{-}COOCH_3$ krystallisirt aus verdünntem Alkohol in mehrere Centimeter langen Nadeln und schmilzt bei 87°, der *saure Aethyläther* krystallisirt aus Alkohol in glänzenden citronengelben Blättern vom Schmelzpunkt 74 bis 75°. Die sauren Aether zersetzen die Carbonate. Durch Kochen mit Silbercarbonat in wässerig-alkoholischer Lösung wird das *Silbersalz des sauren Methyläthers* $C_6H_2(NO_2)_2(OAg)CH_2{-}CH_2{-}COOCH_3$ beim Abkühlen in zarten, zu grofsen schwammartigen Kugeln vereinigten Nadeln von zinnoberrother Farbe erhalten. Das *Silbersalz des sauren Aethyläthers* bildet dunkelrothe, besser ausgebildete Nadeln. Die sauren Aether werden durch Erhitzen mit alkoholischem Ammonniak nicht angegriffen, durch längeres Erhitzen mit wässerigem zum kleinen Theil verseift. Hiernach enthalten sie das Alkyl an COO gebunden, weil im anderen Falle das Oxalkyl durch Amid ersetzt werden müfste (1). Die *neutralen* Aether werden entweder aus dem neutralen Silbersalz oder aus den Silbersalzen der sauren Aether durch Umsetzung mit Alkyljodüren erhalten. Auf letzterem Wege können auch gemischte Aether dargestellt werden. Der *Dimethyläther* $C_9H_6N_2O_7(CH_3)_2$ krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen gestreiften prismatischen Nadeln vom Schmelzpunkt 53°. Der

(1) H. Salkowski, in der JB. f. 1874, 728 angeführten Abhandlung.

*Diäthyläther* $C_9H_6N_2O_7(C_2H_5)_2$ hat die Neigung flüssig zu bleiben, um dies zu vermeiden wird seine alkoholische Lösung auf Eis gegossen. Er krystallisirt dann aus verdünntem Alkohol in flachen, bei 49 bis 50° schmelzenden Nadeln. Der *Methyläthyläther* $C_6H_2(NO_2)_2(OCH_3)CH_2-CH_2-COOC_2H_5$ krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen spröden farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 71°. Der *Aethylmethyläther* $C_6H_2(NO_2)_2(OC_2H_5)$ $CH_2-CH_2-COOCH_3$ hat Neigung flüssig zu bleiben und wird wie der Diäthyläther zum Erstarren gebracht. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt er dann in langen, spröden, farblosen, bei 36° schmelzenden Nadeln. Durch kurzes Erhitzen der Aether mit einer Mischung gleicher Volume Eisessig, Schwefelsäure und Wasser werden die an COO gebundenen Alkyle durch Wasserstoff ersetzt, durch längeres Kochen auch die an den Phenolsauerstoff gebundenen. *Dinitromethylhydro-p-cumarsäure* $C_6H_2(NO_2)_2(OCH_3)CH_2-CH_2-COOH$ wird demnach aus dem Dimethyläther oder Methyläthyläther der Dinitro-p-hydrocumarsäure erhalten. Sie krystallisirt aus dem mit Wasser verdünnten Reactionsproduct beim Abkühlen in flachen glänzenden, charakteristisch gekreuzten Nadeln vom Schmelzpunkt 124°. Sie ist in kaltem Wasser fast unlöslich, auch in kochendem sehr schwer, in Alkohol leicht löslich. Die analog dargestellte *Dinitroäthylhydro-p-cumarsäure* $C_6H_2(NO_2)_2(OC_2H_5)CH_2-CH_2-COOH$ zeigt ähnliche Eigenschaften und schmilzt bei 126°. Die Salze beider Säuren sind meistens farblos. Ihre Aether können durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die betreffenden alkoholischen Lösungen erhalten werden (1). Gegen Mineralsäuren sind beide Aethersäuren ziemlich beständig (vgl. das oben betreffs der Verseifung Angeführte), durch ätzende Alkalien werden sie dagegen in der Wärme leicht, viel langsamer durch kohlensaure, in Dinitro-p-hydrocumarsäure übergeführt. In alkoholischem Kali lösen sie sich, ebenso wie ihre Aether, unter intensiver Blau-

(1) Dagegen liefert Dinitroanissäure bei gleicher Behandlung Dinitro-p-oxybenzoësäureäther (H. Salkowski, JB. f. 1872, 728).

färbung (1). Von wässerigem oder alkoholischem Ammoniak werden die Aethersäuren beim Kochen unter gewöhnlichem Druck nur sehr wenig angegriffen, dagegen durch einstündiges Erhitzen damit im geschlossenen Rohr auf 100° vollständig in das Ammoniaksalz der *Dinitro-p-amidohydrozimmtsäure* $C_6H_2(NO_2)_2(NH_2)$ $CH_2-CH_2-COOH$ übergeführt. Dieselbe fällt beim Ansäuern als dicker gelber Niederschlag. Sie ist in kochendem Wasser sehr wenig löslich, auch in Alkohol nicht leicht und krystallisirt in gelben bei 194° schmelzenden Nadeln. Ihre Salze sind gelb gefärbt und in Wasser ziemlich schwer löslich. Das *Ammoniumsalz* $C_9H_8N_3O_6(NH_4)$ bildet glänzende gelbrothe Blätter, das *Baryumsalz* $(C_9H_8N_3O_6)_2Ba . 1^1/_2 H_2O$ glänzende goldgelbe breite Blätter, die beim Erhitzen, ebenso wie die freie Säure, lebhaft verpuffen. Das *Calciumsalz*, gelbe Nadeln, ist noch schwerer löslich als das vorige, das *Bleisalz*, gelbe Nadeln, fast unlöslich. Das *Silbersalz* krystallisirt aus Wasser ebenfalls in gelben Nadeln. Der *Methyläther* $C_9H_8N_3O_6(CH_3)$ wird aus der Säure mittelst Methylalkohol und Chlorwasserstoff oder direct aus dem Methyläther der Dinitro-p-hydrocumarsäure durch Erhitzen mit wässerigem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° erhalten. Er bildet glänzende rothgelbe zackige Blätter vom Schmelzpunkt 102°. Der analog dargestellte *Aethyläther* krystallisirt in glänzenden goldgelben Blättern vom Schmelzpunkt 95°. Die Säure ist im übrigen Verhalten der homologen Dinitro-p-amidobenzoësäure (Chrysanissäure) sehr ähnlich. Sie bildet mit Säuren keine Salze und wird durch Erhitzen mit Alkalien unter Ammoniakentwicklung zersetzt. Mit salpetriger Säure liefert sie keine Diazoverbindung, auch gelang es nicht, sie durch dieses Reagens in Dinitro-p-hydrocumarsäure (abweichend von Chrysanissäure) oder Dinitrohydrozimmtsäure überzuführen. Die Stellung der Nitrogruppen in der Dinitro-p-hydrocumarsäure und somit auch in den von ihr abgeleiteten Substanzen wurde dadurch festgestellt, dafs ihre Methyläthersäure $C_6H_2(NO_2)_2(OCH_3)$

(1) Sie verhalten sich demnach wie die Dinitroanissäure und die dieser verwandten Substanzen (Salkowski, a. a. O.).

$CH_2$–$CH_2$–COOH durch Oxydation mit chrom. Kali und Schwefelsäure in *Dinitroanissäure* überging. Beide Nitrogruppen sind demnach in o-Stellung zum Methoxyl resp. Hydroxyl, so daſs auch in dieser Hinsicht die Säure das Homologe der Dinitro-p-oxybenzoësäure ist. Damit in Uebereinstimmung lieferte sie bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure kein Hydrocarbostyrilderivat, sondern das wohl krystallisirende *Zinndoppelsalz der salzs. Diamidohydro-p-cumarsäure*, aus dem nach dem Entzinnen durch Schwefelwasserstoff ein blätterig-krystallinisches salzs. Salz der Diamidosäure erhalten wurde.

W. H. Perkin (jun.) (1) berichtete ausführlich über die *Benzoylessigsäure* (2). Zur *Darstellung* der dazu erforderlichen *Phenylpropiolsäure* wird folgende Vorschrift gegeben. 500 g Zimmtsäure werden in 1 bis $1^1/_2$ Liter absoluten Alkohols suspendirt und Chlorwasserstoff bis zur Sättigung und vollständigen Lösung eingeleitet. Nach drei- bis vierstündigem Stehen wird das Product in Wasser gegossen, das Wasser mit etwas Aether extrahirt und dieser mit dem abgeschiedenen Oel vereinigt. Die erhaltene ätherische Lösung von Zimmtsäureäther wird mit verdünnter Sodalösung gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und unter Abkühlung 440 g Brom in kleinen Mengen dazu gefügt. Nach kurzem Stehen läſst man die Lösung in einer flachen Schale verdunsten und sammelt den auskrystallisirenden Phenyldibrompropionsäureäther. Derselbe wird zwischen Papier abgedrückt und (eventuell nach Reinigung durch Umkrystallisiren aus Ligroin oder Alkohol) mit einer alkoholischen Lösung von 3 Mol. Kalihydrat (auf 1 Mol. Aether) übergossen. Die Mischung, welche sich freiwillig erhitzt, wird dann noch 6 bis 8 Stunden am Rückfluſskühler gekocht und darauf der Alkohol abdestillirt. Die aus der wässerigen Lösung des Rückstandes gefällte und gewaschene *Phenylpropiolsäure* wird in Soda gelöst, mit Thierkohle $^1/_2$ Stunde gelinde erwärmt und wiederum durch Schwefelsäure gefällt, endlich aus Wasser krystallisirt. Ausbeute 80 bis 85 Proc. der berechneten. Die von Haushofer gemessenen

(1) Chem. Soc. J. 45, 170. — (2) JB. f. 1883, 1199.

Krystalle gehören dem rhombischen System an mit monoklinem Habitus, da von den Pyramidenflächen stets nur das Paar an der stumpfen Prismenkante vorhanden ist. Charakteristisch ist die Zwillingsbildung symmetrisch zum Makropinakoïd, bei welcher die Pyramidenflächen einspringende Winkel bilden. Der spitze (dihedrale) Prismenwinkel ist = 66°50'. Das System folgt aus dem optischen Verhalten. Die Ueberführung der Phenylpropiolsäure in den *Aethyläther* erfolgt in der gewöhnlichen Weise durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die kalt zu haltende alkoholische Lösung. Er ist noch bei 0° flüssig und siedet bei schneller Destillation bei 260 bis 270° ohne viel Zersetzung. — Bezüglich der Darstellung des *Benzoylessigsäureäthers* ist nur noch (1) zu bemerken, daſs die englische Schwefelsäure des Handels etwas zu concentrirt ist und mit einigen Tropfen Wasser auf jedes Kilogramm versetzt werden muſs. Der Aether zerfällt beim Kochen mit Wasser oder besser verdünnter Schwefelsäure in Acetophenon, Alkohol und Kohlensäure : $C_6H_5-CO-CH_2-CO_2C_2H_5 + H_2O = C_6H_5-CO-CH_3 + CO_2 + C_2H_5OH$. Die Lösung des *Natriumbenzoylessigäthers* giebt mit Baryum-, Silber-, Kupfer- und Bleisalzen amorphe Niederschläge der entsprechenden Verbindungen. Die freie *Benzoylessigsäure* schmilzt, durch Umkrystallisiren aus Benzol mit etwas Ligroin gereinigt, nicht bei 85 bis 90° (1), sondern, wenn schnell erhitzt, bei 103 bis 104° unter gleichzeitiger Zersetzung und Kohlensäureentwicklung. Sie ist in heiſsem Benzol leicht, in Ligroin sehr wenig löslich. Die Salze der Benzoylessigsäure sind schwierig rein zu erhalten in Folge ihrer Tendenz zur Zersetzung in Acetophenon und Carbonate. Das *Ammonium-*, *Calcium-* und *Baryumsalz* ist leicht löslich; aus dem ersteren wurden durch Fällung ein amorphes *Kupfer-* und *Bleisalz* erhalten. — Aus dem weiteren Inhalt der Abhandlung ist nur noch hervorzuheben, daſs das durch Behandlung des Allylacetophenons mit Brom erhaltene *Allylacetophenondibromid* $C_6H_5-CO-CH_2-CH_2-CHBr-CH_2Br$ durch Erwärmen mit Eisessig und Brom in *Monobromallylacetophenondi-*

(1) JB. f. 1883, 1199.

*bromid* übergeht, welches aus verdünntem Alkohol in vierseitigen bei 121 bis 122° schmelzenden Prismen krystallisirt; dasselbe ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, ebenso in Alkalien mit gelber Farbe.

A. Baeyer und W. H. Perkin (jun.) (1) machten eine weitere Mittheilung (2) über die *Benzoylessigsäure.* Wird Natriumbenzoylessigäther (4,7 g) mit wasserfreiem Aether fein zerrieben und allmählich mit einer ätherischen Lösung von Jod (2,8 g) versetzt, so verschwindet die Farbe des Jods anfangs schnell, später langsamer. Die durch Schütteln mit etwas Quecksilber entfärbte Lösung hinterläfst beim Verdunsten *Dibenzoylbernsteinsäureäther* $C_{22}H_{22}O_6$ als ölige, bald erstarrende Masse, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol farblose kleine Prismen vom Schmelzpunkt 125 bis 126° darstellt. Die Bildung der neuen Verbindung erfolgt nach der Gleichung $2\,C_{11}H_{11}NaO_3 + 2\,J = C_{22}H_{22}O_6 + 2\,NaJ$ und ist derjenigen des Diacetylbernsteinsäureäthers aus Natracetessigäther (3) analog. Analog ist auch ihr Verhalten beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Wie die Diacetylbernsteinsäure hierbei (zunächst unter Verlust eines Molekuls Alkohol in Carbopyrotritarsäureäther und dann unter Verseifung) in Carbopyrotritarsäure übergeht, so der Dibenzoylbernsteinsäureäther in einen Körper $C_{18}H_{12}O_5 (= C_{22}H_{22}O_6 + H_2O - 2\,C_2H_6O)$, welcher aus verdünnter Essigsäure in kleinen Nadeln krystallisirt, bei 230° unter Zersetzung schmilzt, sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol löst. Derselbe ist als *Monolacton* der *Dibenzoylbernsteinsäure* aufzufassen, da er, wie die nach Harrow (4) als Lactonsäure (damals Aetheranhydrid genannt) zu betrachtende Carbopyrotritarsäure, durch Kochen mit Alkalien in eine zweibasische Säure $C_{18}H_{14}O_6$ *(Dibenzoylbernsteinsäure)* übergeht, deren *Kalksalz* $C_{18}H_{12}O_6Ca$ (bei 100° getrocknet) und *Silbersalz* $C_{18}H_{12}O_6Ag_2$ aus dem Ammoniumsalz durch Fällung als weifse Niederschläge erhalten wurden. Wird das Monolacton

(1) Ber. 1884, 59. — (2) JB. f. 1883, 1199. — (3) Harrow, JB. f. 1880, 822. — (4) JB. f. 1878, 731 f.

mit überschüssigem Essigsäureanhydrid eine Stunde lang gekocht, so scheidet sich beim Eingießen in Wasser das *Dilacton* der *Dibenzoylbernsteinsäure* $C_{18}H_{10}O_4$ in farblosen silberglänzenden Blättchen aus, die bei 254 bis 255° unter Zersetzung und theilweiser Sublimation schmelzen, sich schwer in heißem Alkohol mit prachtvoll violetter Fluorescenz, leichter in heißem Eisessig lösen. Es wird von kohlens. Alkalien und Ammoniak nicht angegriffen, durch Kochen mit alkoholischem Kali dagegen in die ursprüngliche Säure zurückverwandelt. Die Bildung von Lactonen aus der Dibenzoylbernsteinsäure $C_6H_5-CO-CH(CO_2H)-CH(CO_2H)-CO-C_6H_5$ ist verständlich, wenn man annimmt, daß sie zunächst in die labile Form $C_6H_5-C(OH)=C(CO_2H)-C(CO_2H)=C(OH)-C_6H_5$ übergeht. Es können dann entweder zwei $\beta$- oder zwei $\gamma$-Lactonringe entstehen; letzteres ist wegen der Stabilität der Verbindungen wahrscheinlicher. Man kommt so zu den Formeln:

$$\begin{array}{c} CO_2H \\ C_6H_5-C=C-CH-CO-C_6H_5 \\ O——CO \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} CO—O \\ C_6H_5-C=C-C=C-C_6H_5, \\ O——CO \end{array}$$

Monolacton — Dilacton

welche zu denen der Pulvinsäure und des Pulvinsäureanhydrids (1) in sehr einfacher Beziehung stehen. Für die Carbopyrotritarsäure ist wegen ihrer Spaltung in Pyrotritarsäure und Kohlensäure die Annahme einer $\beta$-Lactonbildung wahrscheinlicher:

$$\begin{array}{c} CO-O \\ CH_3-CO-CH-C=C-CH_3 \\ CO_2H \end{array} = \begin{array}{c} CH_3-CO-CH-C\equiv C-CH_3 + CO_2. — \\ CO_2H \end{array}$$

Carbopyrotritarsäure (2) — Pyrotritarsäure

Auch durch Erhitzen erleidet der Benzoylessigäther dieselbe Veränderung wie Acetessigäther, d. h. er geht in die der Dehydracetsäure entsprechende *Dehydrobenzoylessigsäure* $C_{18}H_{12}O_4$ über: $2\,C_6H_5-CO-CH_2-CO_2C_2H_5 = C_{18}H_{12}O_4 + 2\,C_2H_6O$. Zu

(1) JB. f. 1882, 985. — (2) Baeyer und Perkin nehmen also in der Carbopyrotritarsäure 2 $CH_3$ an, gerade so wie in der Dibenzoylbernsteinsäure und ihren Lactonen 2 $C_6H_5$.

ihrer Gewinnung wird Benzoylessigäther in einem Reagensglas bis zum Siedepunkt erhitzt, wobei unter Bräunung, zuletzt Schwärzung, Dämpfe von Alkohol und Acetophenon entweichen. Wird nach 7 bis 8 Minuten das Product abgekühlt, so erstarrt es zu einer krystallinischen Masse, aus der durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol mit Thierkohle lange, gelbe, bei 171 bis 172° schmelzende Nadeln obiger Säure erhalten werden, die sich in Aether und Chloroform leicht lösen. Die Dehydrobenzoylessigsäure löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit olivengrüner, beim Erwärmen schön violetter Farbe, die durch Verdünnen mit Wasser verschwindet. Ihre *Alkalisalze* sind leicht löslich, das *Silbersalz* $C_{18}H_{11}O_4Ag$ ist ein flockiger, lichtbeständiger Niederschlag. Das Ammonsalz giebt mit Eisenvitriol einen schwarzvioletten amorphen, mit Eisenchlorid einen tief scharlachrothen Niederschlag. Durch Reduction mit Natriumamalgam entstehen zwei krystallisirende *Säuren*, $C_{18}H_{14}O_3$ vom Schmelzpunkt 112° und $C_{18}H_{14}O$ vom Schmelzpunkt 145 bis 150°; die erstere entspricht der von Schibbye (1) durch Reduction der Dehydracetsäure erhaltenen Säure $C_8H_{10}O_3$. Durch Behandlung der Dehydrobenzoylessigsäure mit kalter alkoholischer Kalilösung wird Benzoylessigsäure regenerirt.

W. H. Perkin junr. und G. Bellenot (2) stellten *p-Nitrobenzoylessigsäure* dar durch Erwärmen von p-Nitrophenylpropiolsäureäther mit 10 Thln. englischer Schwefelsäure auf 35° (in der Kälte findet keine Einwirkung statt) bis eine Probe sich in verdünnter Natronlauge ohne Rückstand löst, Gießen auf Eis und mehrmaliges Umkrystallisiren der gut ausgewaschenen Fällung aus Benzol. Die p-Nitrobenzoylessigsäure $C_6H_4(NO_2)CO-CH_2-COOH$ bildet hellgelbe Nadeln, die bei 135° unter Abgabe von Kohlensäure schmelzen und in Benzol, Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht, in Ligroin schwer löslich sind. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid schön violett gefärbt. Für sich oder mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt zerfällt sie in p-Nitroacetophenon und Kohlensäure. Die

(1) Inauguraldissertation, Würzburg. — (2) Ber. 1884, 326.

*Alkalisalze* sind unbeständig, ebenso das *Silbersalz*, ein amorpher hellgelber, an der Luft schnell dunkelnder Niederschlag. Das *Kupfersalz* bildet einen amorphen hellgrünen Niederschlag, der bei 170° verpufft. Der *Aethyläther* $C_9H_6NO_5(C_2H_5)$ wurde durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Säure bei einer 10° nicht übersteigenden Temperatur und Aufgiefsen auf Eis dargestellt und beigemischtes p-Nitroacetophenon durch Zusatz von Ligroin zur Lösung in Benzol abgeschieden. Der Aether krystallisirt aus Benzol in hellgelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 49 bis 50°, löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, schwerer in Ligroin. Auch seine Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. *Nitroso-p-nitrobenzoylessigäther* $C_6H_4(NO_2)CO-CNOH-CO_2C_2H_5$ wird durch Sättigen einer ätherischen Lösung von p-Nitrobenzoylessigäther mit salpetriger Säure, Verdunsten und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in langen, fast farblosen Nadeln erhalten. Er schmilzt bei 220° und löst sich leicht in Alkohol, Aether und Aceton, schwerer in Benzol und Ligroin.

J. Kachler und F. V. Spitzer (1) haben über Ihre Fortsetzung von Kachler's (2) Untersuchung der *Camphoronsäure* eine vorläufige Mittheilung gemacht. Sie halten gegenüber Kifsling (3), welcher der Camphoronsäure die Formel $C_9H_{14}O_6$ giebt und die Verbindung $C_9H_{12}O_5$ als Aetheranhydrid (Lacton) auffafst, an der Formel $C_9H_{12}O_5 . H_2O$ fest. Durch fortgesetzte Einwirkung von Königswasser auf Camphoronsäure wurden neben einer flüchtigen chlorhaltigen Substanz ($C_6H_9ClO_4$?) zwei isomere Verbindungen $C_9H_{12}O_6$ erhalten, von denen die eine als *Oxycamphoronsäure* (2) erkannt wurde; durch Oxydation mit Kaliumpermanganat neben Kohlensäure und Essigsäure eine schön krystallisirende *Säure* $C_8H_{12}O_4$, welche unverändert sublimirt, bei 222° unter Kohlensäureentwicklung schmilzt und die Salze $C_8H_{11}O_4Ag$, $(C_8H_{11}O_4)_2Ba . 2H_2O$ und $C_8H_{10}O_4Ba . 5H_2O$ bildet.

(1) Monatsh. Chem. 5, 415. — (2) JB. f. 1871, 644. — (3) Inauguraldissertation, Würzburg 1878.

J. Bredt (1) hat die *Camphoronsäure* gleichfalls untersucht. Er erwähnt ebenfalls die Kifsling'sche Ansicht, welche Neugebauer (2) dadurch für wesentlich gestützt halte, dafs Er bei der Destillation von γ-Oxyvaleriansäureäther Alkohol und Valerolacton erhielt und bemerkt hierzu, dafs Er (Bredt) diese Spaltung des Oxysäureäthers ebenfalls und schon früher an der Oxyisocapronsäure beobachtet habe. Die Camphoronsäure wurde aus den Mutterlaugen von der Darstellung der Camphersäure als Baryumsalz nach Kachler's Angabe abgeschieden und vermittelst des Calciumsalzes gereinigt. Hierzu wurde das Baryumsalz mit Salzsäure zur Trockne verdampft, der zähe Rückstand mit Aether ausgezogen, die nach Vertreiben des Aethers verbliebene Säure in mäfsig verdünnter wässeriger Lösung mit Kalkmilch annähernd neutralisirt und auf dem Wasserbad erwärmt. Hierbei fällt das reine Kalksalz als blendend weifses Pulver aus. Die daraus gewonnene, bei 100° getrocknete Camphoronsäure schmilzt bei 136 bis 137°. In der nun folgenden Beschreibung von *Salzen* werden mehrfache Widersprüche und Rechenfehler in den Kachler'schen Angaben nachgewiesen, bezüglich deren wir auf das Original verweisen. Das *Baryumsalz* wird analog dem Calciumsalz dargestellt und hierbei als sandiges Pulver von der Formel $(C_9H_{11}O_6)_2Ba_3$ erhalten, das auch bei 220° kein Wasser abgiebt. Das *Calciumsalz*, wie oben beschrieben dargestellt, hat lufttrocken die Formel $(C_9H_{11}O_6)_2Ca_3 . 6 H_2O$, bei 200° getrocknet $(C_9H_{11}O_6)_2Ca_3$. Es wird durch Kohlensäure nicht zersetzt. Das *Silbersalz* $C_9H_{11}O_6Ag_3 . H_2O$, welches die früheren Bearbeiter nicht rein gewinnen konnten, wird aus einer siedenden Lösung des Kalksalzes durch Silbernitrat in geringem Ueberschufs als flockiger Niederschlag gefällt. Das Krystallwasser verliert es bei 100°. Aus ihm wurde durch Erhitzen mit überschüssigem Jodäthyl im geschlossenen Rohr bei 100° der *Triäthyläther* $C_9H_{11}O_6(C_2H_5)_3$ erhalten. Er ist eine fast geruchlose Flüssigkeit, die sich in kohlens. Natron nicht löst und bei 301° unzersetzt siedet. Durch Einleiten von Chlor-

(1) Ann. Chem. 226, 249. — (2) Inauguraldissertation, Würzburg 1883.

wasserstoff in eine alkoholische Lösung von Camphoronsäure wird fast ausschliefslich der *Diäthyläther* erhalten. Derselbe ist in Sodalösung löslich und zerfällt bei der Destillation in Alkohol und bei 302° siedenden *Monäthyläther der Anhydrocamphoronsäure* $C_9H_{11}O_5(C_2H_5)$ (1). Aus den ermittelten Thatsachen schliefst Bredt, dafs die *Camphoronsäure* die Formel $C_6H_{11}(COOH)_3$ besitze, welche die Unwirksamkeit des nascirenden Wasserstoffs auf sie (Kifsling) als selbstverständlich erscheinen lasse. Da die Camphoronsäure beim Schmelzen mit Kali Jodbuttersäure liefert (Kachler, Kifsling), so enthält sie wahrscheinlich Isopropyl und ist vielleicht nach der Formel $(CH_3)_2CH-C(COOH)=(CH_2-COOH)_2$ constituirt, welche der Formel der Camphersäure nach V. Meyer (2) und Ballo (3) nahe steht.

M. Kretschy (4) machte genauere (5) Angaben über die Oxydation der *Kynurensäure* zu *Kynursäure* $C_9H_7NO_5 . H_2O$, welche sich als identisch mit der *Carbostyrilsäure* (6) erwiesen hat. Behufs Oxydation wurde die Säure (je 10 g) unter Zusatz von Aetzkali (5 g) in $1^1/_2$ Liter Wasser gelöst und die berechnete Menge Chamäleonlösung ($^1/_5$ normal) zufliefsen gelassen. Die Kynursäure krystallisirt aus Aether in aus Nadeln bestehenden harten Drusen. Sie ist sehr leicht löslich in warmem Alkohol und Aether, schwer in kaltem Wasser (bei 10° in 890 Thln.) Das *Ammoniaksalz* $C_9H_5NO_5(NH_4)_2$ bildet verfilzte mikroskopische Nadeln. Das *saure Kaliumsalz* $C_9H_6NO_5K . ^1/_2 H_2O$ stellt eine amorphe, weifse, in kaltem Wasser schwer lösliche Masse, das *saure Baryumsalz* $(C_9H_6NO_5)_2Ba . H_2O$ mikroskopische, seidenglänzende Nadeln dar. Das *neutrale Baryumsalz* $C_9H_5$

(1) Aehnlich ist die Zersetzung des sauren Camphersäuremethyl- oder -äthyläthers bei der Destillation, nur dafs hier der freiwerdende Alkohol aus einem Theil des sauren neutralen Aether bildet : $2 C_{10}H_{15}O_4(C_2H_5) = C_{10}H_{14}O_4(C_2H_5)_2 + C_{10}H_{14}O_3 + H_2O$. — Die von Hjelt (Einwirkung von Ammoniak auf die Aethylester der Camphoronsäure, Ber. 1880, 796; die Arbeit scheint nicht in den JB. übergegangen zu sein) beobachtete feste Modification des Monäthyläthers konnte Bredt nicht constatiren. — (2) JB. f. 1870, 716. — (3) JB. f. 1881, 758. — (4) Monatsh. Chem. 5, 16. — (5) JB. f. 1883, 1481. — (6) Vgl. JB. f. 1883, 1482.

$NO_5Ba . H_2O$, ein pulveriger, aus mikroskopischen Nadeln bestehender Niederschlag, und das *neutrale Calciumsalz* $C_9H_5NO_5Ca . 2^1/_2H_2O$, eine körnig-krystallinische Ausscheidung, werden durch Versetzen der Lösung des neutralen Ammoniaksalzes mit Baryum- resp. Calciumchlorid erhalten. Das *basische Kupfersalz* $2\,C_9H_5NO_5Cu . CuO . 4\,H_2O$ fällt als ein feines blaugrünes Pulver, welches bei 100° 2 Mol. Wasser verliert. Auf 189° erhitzt schäumt die Säure auf und hinterläfst eine schwach gelblich gefärbte, rasch erstarrende Schmelze, welche in heifsem Benzol, Aether, Alkohol und Wasser schwer, in Alkalien leicht löslich ist. Wird die wässerige Säurelösung mit verdünnter Salzsäure eingedampft, oder die Lösung längere Zeit auf 100° erhitzt, so zersetzt sie sich nach der Gleichung $C_6H_4(COOH)NH-CO-COOH + H_2O = C_6H_4(NH_2)COOH + C_2H_2O_4$ in Amidobenzoë- und Oxalsäure. — Die synthetisch durch Erhitzen gleicher Theile Oxalsäure und *o-Amidobenzoësäure* auf 115 bis 135° erhaltene *Oxalyl-o-amidobenzoësäure* erwies sich als vollkommen identisch mit der Kynursäure.

P. Alexejew (1) stellte *Azocuminsäure* $[C_6H_3(C_3H_7, COOH)N]_2$ dar durch Behandlung einer alkalischen Lösung von Nitrocuminsäure (vom Schmelzpunkt 156 bis 157°) mit Natriumamalgam bis zur beginnenden Wasserstoffentwicklung und Ansäuern. Zur Reinigung wird die Säure aus Aether-Alkohol umkrystallisirt oder besser zuvor in den Methyläther verwandelt. Sie bildet grofse rubinrothe monokline Krystalle vom Schmelzpunkt 280° und der Dichte 1,24, unlöslich in Wasser und Petroleumäther, kaum löslich in Benzol, schwer in Chloroform, Eisessig, Alkohol und Aether. 100 ccm der alkoholischen Lösung bei 16 bis 17° enthalten 0,36 g, 100 ccm der ätherischen 0,30 g Säure. Schwefelsäure löst sie in der Kälte, wie es scheint, ohne Veränderung; beim Erhitzen tritt Rothfärbung ein, ebenso mit Salpetersäure, und Wasser färbt diese Lösungen blau resp. grün. Zinkstaub reducirt die alkalische Lösung der Säure zu Hydrazo-

(1) Ber. 1884, 171 (Ausz. aus Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1884, 1, 158); Bull. soc. chim. [2] 42, 321 (Corresp.).

cuminsäure unter Entfärbung. Die Azocuminsäure zersetzt in der Wärme die kohlens. Alkalien und alkalischen Erden; umgekehrt scheidet Kohlensäure aus den Alkalisalzen die freie Säure aus. Das *Kaliumsalz* ist $[C_6H_3(C_3H_7)(COOK)N]_2$; ferner beschrieben sind die Salze von Magnesium, Calcium, Baryum, Blei und Silber. Der *Methyläther* bildet schön orangefarbene Nadeln vom Schmelzpunkt 166°, der *Aethyläther* prismatische Krystalle vom Schmelzpunkt 104 bis 108°. Beide wurden mit den betreffenden Alkoholen und Salzsäuregas erhalten.

Nach H. Erdmann (1) wirkt rothe rauchende Salpetersäure auf *Phenylisocrotonsäure* (2) bei Zimmertemperatur unter heftiger Verpuffung ein und auch noch bei 0° unter Kohlensäureentwicklung. In einer Kältemischung löst sich die Phenylisocrotonsäure (1 Thl.) in der Salpetersäure (10 Thln.) mit rother Farbe; wird die Lösung nach halbstündigem Stehen auf Eis gegossen, so scheidet sich ein hellgelber fester Körper aus, der seiner grofsen Zersetzlichkeit halber bei 0° filtrirt und getrocknet werden mufs. Bei der Behandlung desselben mit Sodalösung bleibt eine Substanz ungelöst, während aus der Lösung durch Salzsäure eine Säure gefällt wird, die schnell Kohlensäure abspaltet und daher nicht isolirt werden konnte. Wird die saure Flüssigkeit zur Vervollständigung dieser Spaltung mit Wasserdampf behandelt, so destillirt mit den Dämpfen das von Priebs (3) beschriebene *Phenylnitroäthylen* $C_6H_5-CH=CHNO_2$ über. Dasselbe schmilzt bei 58°. In Natronlauge löst es sich, jedoch nur wenn es aus seiner alkoholischen eben durch Wasser gefällt und noch nicht zusammengeballt ist, durch Säuren wird es wieder unverändert gefällt. Mit Brom (in Schwefelkohlenstoff) liefert es ein schön krystallisirendes Dibromid vom Schmelzpunkt 86°. Ob der Bildung des Phenyl-Nitroäthylens die einer Phenyl-Nitroisocrotonsäure $C_6H_5-CH=C(NO_2)-CH_2-COOH$ vorangeht, müssen weitere Versuche lehren.

O. Fischer und G. Koerner (4) haben *m-Chinolinbenz-*

(1) Ber. 1884, 412. — (2) JB. f. 1877, 790 (Isophenylcrotonsäure). — (3) JB. f. 1883, 968. — (4) Ber. 1884, 765.

*carbonsäure* (1) in gröfserer Menge dargestellt, indem Sie gut getrocknetes m-chinolinsulfos. Natron (2) (3 Thle.) mit entwässertem Ferrocyankalium (2 Thln.) destillirten und das aus dem Rohdestillat gewonnene reine krystallisirte m-Cyanchinolin (318 g des ersteren lieferten nur 100 g des letzteren) mit 2 Thln. concentrirter Salzsäure auf 150° erhitzten. Die Säure scheidet sich nach dem Abdampfen der Salzsäure zum Theil auf Zusatz von Wasser ab, der Rest aus der Mutterlauge durch Zusatz von etwas essigs. Natron. *Tetrahydrochinolin-m-carbonsäure* $C_{10}H_{11}NO_2$ wird gewonnen durch andauerndes Erwärmen der Chinolin-m-carbonsäure mit Zinn und Salzsäure, Zersetzen des beim Erkalten in Prismen ausgeschiedenen Zinndoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff und Ausziehen mit Aether. Sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln oder Blättchen und schmilzt bei 146 bis 147°. Mit Nitriten in saurer Lösung liefert sie ein Nitrosamin $C_{10}H_{10}N_2O_3$, welches aus Alkohol in schönen gelblichen Prismen krystallisirt. *Methyltetrahydrochinolin-m-carbonsäure* (Kairolin-m-carbonsäure) $C_{11}H_{13}NO_2$ wird aus der vorstehenden Säure durch Erhitzen mit der berechneten Menge Jodmethyl auf 140 bis 150° und Zusatz von essigs. Natron zu der Lösung des Röhreninhalts erhalten (aus der Mutterlauge scheiden sich allmählich lange Prismen des Jodmethylats der Methylsäure aus). Sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln, die bei 164° schmelzen, sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, schwerer in Aether lösen.

O. Widman (3) machte eine weitere (4) Mittheilung über die *Amidooxypropylbenzoësäure* und *Amidopropenylbenzoësäure*. Wird eine Lösung der ersteren in sehr verdünnter Kalilauge mit Kaliumnitrit ($^1/_2$ Gewichtstheil) versetzt und dann angesäuert, so beginnt schon in der Kälte Gasentwicklung. Nach Beendigung der Reaction bei 100° krystallisirt beim Erkalten *Oxypropyloxybenzoësäure* $C_6H_3[C(CH_3)_2OH]_{[1]}(OH)_{[2]}COOH_{[4]}$ in flachen, nach der Reinigung farblosen, glänzenden Nadeln aus,

(1) JB. f. 1881, 918. — (2) JB. f. 1882, 1081. — (3) Ber. 1884, 722. — (4) JB. f. 1883, 1206 ff.

die bei 173° schmelzen und sich im Aether ziemlich, in Alkohol sehr leicht, in kaltem Wasser sehr schwer, in kochendem viel leichter lösen. Die wässerige Lösung wird von Eisenchlorid dunkelbraun gefärbt. Die Säure wird durch Kochen mit Salzsäure nicht verändert und scheint in Propenyloxybenzoësäure überhaupt nicht überführbar zu sein. Wird eine Lösung von *salzs. Amidopropenylbenzoësäure* (2 g) mit einer Lösung von Kaliumnitrit (0,9 g) versetzt, so fällt ein gelber aus kleinen Nadeln bestehender Niederschlag aus, der sich auch beim Erwärmen des Gemenges bis auf 70° nicht verändert (1). Mehrmals mit Wasser ausgekocht und aus Alkohol umkrystallisirt bildet der neue Körper kleine rhomboëderähnliche Krystalle von der Formel $C_{10}H_8N_2O_2$ (entstanden nach der Gleichung $C_{10}H_{11}NO_2 + NOOH = C_{10}H_8N_2O_2 + 2 H_2O$). Widman faſst denselben als *Methylcinnolincarbonsäure* $COOH-C_6H_3\langle{}^{C(CH_3)=CH}_{N=N}\rangle$ auf, entstanden aus $COOH-C_6H_3\langle{}^{C(CH_3)=CH_2}_{N=NOH}$ durch Wasserabspaltung. Sie krystallisirt aus Alkohol in wohl ausgebildeten kleinen Tafeln mit schief abgeschnittenen Kanten oder in dicken rhomboëderähnlichen Krystallen, die gegen 280° unter partieller Zersetzung zu einer dunkelvioletten Flüssigkeit schmelzen. In kaltem Wasser ist sie nicht, in warmem sehr schwer löslich, ebenso in kochendem Alkohol, ziemlich leicht dagegen in Essigsäure (selbst von 50 Proc.), in verdünnten Säuren und in Basen. Bezüglich der theoretischen Betrachtungen, in denen wohl ein Versehen vorkommt (die Säure ist einmal mit $C_{11}$ formulirt), verweisen wir auf die Abhandlung.

Derselbe (2) hat die Reaction des *Chlorameisensäureäthers* auf *Amidooxypropylbenzoësäure* untersucht. In der Kälte

(1) Die bei der Darstellung immer (schon in der Kälte) eintretende Stickstoffentwicklung beruht auf der Bildung eines in Wasser löslichen Nebenproductes *(Propenyloxybenzoësäure?)*, welches aus verdünntem Alkohol in schönen farblosen rhombischen Blättern vom Schmelzpunkt 157 bis 158° krystallisirt. — (2) Ber. 1884, 1303.

tritt keine sichtbare Reaction ein, auch nicht bei Gegenwart von Zinkstaub. Einige Augenblicke gekocht, erstarrt das Gemisch bald und stellt nach dem freiwilligen Verdunsten des überschüssigen Chlorameisenäthers *Oxypropylcarboxylphenylurethan* $C_6H_3(COOH)[C(OH)(CH_3)_2]NHCOOC_2H_5$ dar (entstanden nach der Gleichung $C_{10}H_{11}O_3{-}NH_2 + ClCOOC_2H_5 = HCl$ (1) $+ C_{10}H_{11}O_3{-}NHCOOC_2H_5$). Dasselbe wird am besten aus 50 procentiger Essigsäure umkrystallisirt und hierdurch in farblosen flachen Nadeln oder Prismen erhalten, die bei 167° unter Gasentwicklung schmelzen und glasig erstarren. Es ist in kochender Essigsäure leicht, in kalter schwer löslich, in kochendem Wasser sehr schwer und unter Abscheidung eines Oeles, in Salzsäure unlöslich. — Wird die Amidosäure mit Ueberschufs von Chlorameisensäureäther 2 bis 3 Stunden auf 120 bis 130° erhitzt (bei längerem Erhitzen explodirten die Röhren stets), so besteht das Product der Reaction in *Dioxypropyldicarboxyldiphenylallophansäureäthyläther* $C_6H_3(COOH, C_3H_7O)NH{-}CO{-}N(COOC_2H_5){-}C_6H_3(COOH, C_3H_7O)$. Das Rohproduct wird wiederholt mit Wasser zur Trockene gedampft, der Rückstand zur Entfernung von Nebenproducten mit viel Wasser ausgekocht und in Alkohol gelöst, worin er sich sehr langsam löst und ebenso langsam in undeutlichen Krystallen abscheidet. Aus kochendem Eisessig krystallisirt der Körper ebenso langsam in glänzenden Tafeln, die bei 300° noch nicht schmelzen. In Benzol und den meisten anderen Lösungsmitteln ist er fast unlöslich. In Kalilauge löst er sich und wird durch Salzsäure wieder abgeschieden. Verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure lösen ihn auch beim Kochen nicht; concentrirte Schwefelsäure löst ihn leicht, Wasser fällt aus der Lösung, wie es scheint, die folgende Verbindung. Salpetrige Säure ist ohne Einwirkung. — *Dioxypropyldicarboxyldiphenylharnstoff* $[C_6H_3(COOH, C_3H_7O)NH]_2CO$ wurde durch 4 stündiges Kochen von Amidooxypropylbenzoësäure mit überschüssigem Chlorameisensäureäther am Rückflufskühler erhalten. Das Product wird wiederholt mit Wasser, dann mit Alkohol zur

(1) Das Auftreten von Salzsäure wude jedoch nicht beobachtet.

Trockne verdampft, der halbflüssige Rückstand durch Aether von einem Oel befreit, das verbleibende weifse Pulver in kochender rauchender Salzsäure gelöst, eingedampft, der Rückstand mit viel Wasser ausgekocht, dann in kochender Essigsäure gelöst. Aus dieser krystallisirt der Harnstoff langsam in äufserst kleinen glänzenden kurzen Prismen oder Rhomboëdern, die bei sehr hoher Temperatur schmelzen. In kochender Essigsäure ist er schwer löslich.

Ch. T. Kingzett (1) fand die Angabe von Brodie (2), dafs durch Digeriren von *Camphersäureanhydrid* mit Baryumsuperoxyd und Eiswasser das Baryumsalz eines Campherperoxydes entstehe, nicht bestätigt; es bildet sich vielmehr camphers. Baryt und Wasserstoffsuperoxyd. Ein *Baryumcamphorat* von der Formel $C_{10}H_{14}O_4Ba . H_2O$ wurde in nadelförmigen Krystallen erhalten, als Camphersäureanhydrid mit Baryumsuperoxyd und absolutem Alkohol bei 100° digerirt, der nach mehrwöchentlichem Stehen ungelöste Theil mit Wasser behandelt und die Lösung mit nur so viel Alkohol versetzt wurde, dafs kein Niederschlag entstand.

S. Gabriel (3) hat weitere Derivate der *Phtalylessigsäure* beschrieben, welche geeignet sind, zur Entscheidung der Frage nach der Constitution dieser Säure (4) beizutragen. *Methylenphtalid* $C_9H_6O_2 = C_6H_4(C{=}CH_2)CO{-}O$ bildet sich neben Kohlensäure bei der Destillation der Phtalylessigsäure im Vacuum, wird aber mit gröfserem Vortheil aus dem bei der Darstellung der Phtalylessigsäure als Nebenproduct auftretendem harzigen amorphen Körper auf gleiche Art gewonnen. Um möglichst viel dieses amorphen Körpers zu erhalten, wird 1 Thl. Phtalsäureanhydrid mit 1 Thl. Essigsäureanhydrid und $^1/_2$ Thl. Natriumacetat 7 Stunden am Rückflufskühler erhitzt, dann mit dem doppelten Volumen Eisessig versetzt und in viel siedendes Wasser eingegossen. Wird das hierdurch abgeschiedene gelb-

(1) Chem. Soc. J. 45, 93. — (2) Chem. Soc. J. 1864, 266. — (3) Ber. 1884, 2521. — (4) Vgl. JB. f. 1883, 1216.

braune Pulver (dessen Menge $^2/_3$ des Phtalanhydrids beträgt) im Vacuum destillirt, so resultirt ein gelbrothes, allmählich erstarrendes Destillat. Aus diesem oder dem gelbweifsen halbfesten Destillat der Phtalylessigsäure wird das Methylenphtalid durch Einleiten von Wasserdampf verflüchtigt und in kleinen glasglänzenden Rhomben gewonnen, die bei 58 bis 60° schmelzen, im Geruche an Phtalid erinnern, sich in heifsem Wasser und sehr leicht in den üblichen Lösungsmitteln lösen. Bei längerem Aufbewahren verwandelt es sich (durch Polymerisirung?) in eine gelbliche glasige geruchlose Masse, ebenso zum grofsen Theil bei jeder Destillation mit Wasserdampf; der verbliebene harzige Rückstand liefert jedoch bei erneutem directem Erhitzen ein öliges Destillat, aus dem durch Wasserdampf wieder etwas des ursprünglichen Körpers abgeblasen wird. Das Methylenphtalid verbindet sich in chloroformischer Lösung mit Brom zu *Methylenphtaliddibromür* $C_9H_6Br_2O_2 = C_6H_4(\overline{CBr-CH_2Br)CO-O}$, wodurch die in den voranstehenden Formeln ausgedrückte Auffassung des Methylenphtalids (gegenüber der als Methylenphtalyl $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle CH_2$) und damit auch die Auffassung der Phtalylessigsäure als $C_6H_4(\overline{C=CH-COOH)CO-O}$ unterstützt wird. Das Dibromid krystallisirt aus einem Gemisch von heifsem Chloroform und heifsem Ligroin in derben demantglänzenden Krystallen vom Schmelzpunkt 98 bis 99°. Methylenphtalid löst sich in Kalilauge bei gelindem Erwärmen auf; die mit Salzsäure übersättigte Lösung scheidet alsbald farblose breite Nadeln von *Acetophenoncarbonsäure* $C_6H_4(COCH_3)COOH$ ab (1), indem die nach der Gleichung $C_6H_4(\overline{C=CH_2)COO} + H_2O = C_6H_4(COH=CH_2)COOH$ zunächst entstehende ungesättigte Säure sich in die stabilere Ketonsäure umlagert. Methylenphtaliddibromür löst sich in kochendem Wasser allmählich auf; aus der concentrirten Lösung scheidet sich *Methylenphtalidoxyd* $C_9H_6O_3$ in Kryställ-

(1) JB. f. 1882, 799.

chen aus, welche aus Alkohol umkrystallisirt lange gelbliche Nadeln vom Schmelzp. 144 bis 146° darstellen: $C_9H_6Br_2O_2 + H_2O = C_9H_6O_3 + 2\,HBr$. Es ist identisch mit der durch Bromiren der Acetophenoncarbonsäure und Behandlung des Reactionsproductes mit Wasser (1) entstehenden Substanz. Für seine Bildung auf letzterem Wege wird eine Erklärung gegeben. Durch Destillation von *Phtalylbromessigsäure* (2) in kleinen Antheilen (0,5 g) wird derselbe bei 130 bis 132° schmelzende Körper erhalten, welcher früher (1) bei der Bromirung der Acetophenoncarbonsäure beobachtet, als $C_9H_5BrO_2$ erkannt und als Brommethylenphtalyl bezeichnet war. Nach der Analogie seiner Bildung mit der des Methylenphtalids und seiner Eigenschaft ein Dibromür $C_9H_5Br_3O_2$ zu bilden (1), wird er nunmehr als *Brommethylenphtalid* $C_6H_4(\overline{C{=}CHBr)CO{-}O}$ und das Additionsproduct als *Brommethylenphtaliddibromür* $C_6H_4(\overline{CBr{-}CHBr_2)CO{-}O}$ aufzufassen sein. Die früher beobachtete Bildung des ersteren Körpers wird erklärt und hierbei mitgetheilt, dafs aus Benzoylessigcarbonsäure Phtalylessigsäure erhalten wird, wenn man sie in 15 Thln. Schwefelsäure löst und die Lösung nach halbstündigem Stehen in Wasser giefst:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO{-}CH_2{-}COOH\\COOH\end{matrix}\right. - H_2O = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}C{=}CH{-}COOH\\CO\rangle O\end{matrix}\right. \quad (3).$$

Auch das Condensationsproduct aus Phtalsäureanhydrid und Phenylessigsäure ist nun nicht mehr als Benzylidenphtalyl, sondern als *Benzylidenphtalid* $C_6H_4(\overline{C{=}CH{-}C_6H_5)CO{-}O}$ aufzufassen. Dasselbe verbindet sich auch mit Brom zu *Benzylidenphtalidbromür* $C_6H_4(\overline{CBr{-}CHBr{-}C_6H_5)CO{-}O}$, welches aus Chloroform in derben glasglänzenden Prismen krystallisirt und bei 146° unter Entwickelung von Bromwasserstoff und etwas Brom schmilzt. In Alkohol ist das Dibromür schwer löslich; aus der durch längeres Kochen erhaltenen Lösung scheiden sich nach dem Einengen glänzende, bei 149° schmelzende Krystalle von $C_{17}H_{15}BrO_3 = C_{15}H_{10}Br(OC_2H_5)O_2$ aus.

(1) JB. f. 1878, 828. — (2) JB. f. 1877, 661. — (3) Vgl. diesen JB. S. 1236.

W. Roser (1) faſst das *Phtalylacetamid* von Gabriel (2) als eine Säure auf, weil es aus der ammoniakalischen Lösung der Phtalylessigsäure erst durch Säuren abgeschieden wird und nennt es *Phtalimidylessigsäure*. Er hat folgende Salze derselben dargestellt. Das *Calciumsalz* $(C_{10}H_6NO_3)_2Ca . H_2O$ (3) fällt aus der ammoniakalischen Lösung durch Chlorcalcium als weiſses krystallinisches, fast unlösliches Pulver, das über 100° wasserfrei wird. Das *Baryumsalz* $(C_{10}H_6NO_3)_2Ba . 4 H_2O$ (3), auf analoge Art oder durch Kochen der Säure mit frisch gefälltem Baryumcarbonat dargestellt, ist in heiſsem Wasser leicht löslich und krystallisirt in kleinen Prismen, die über 100° das Krystallwasser verlieren. Das *Silbersalz* $C_{10}H_6NO_3Ag$ ist amorph und unlöslich. Durch Kochen mit Alkalien wird die Phtalimidylessigsäure in Ammoniak und Acetophenoncarbonsäure gespalten. Methylamin wirkt auf Phtalylessigsäure nicht wie Ammoniak (es entsteht zuletzt Acetophenoncarbonsäure), weshalb Roser die Formel $C_6H_4\langle{}^{C-CH_2COOH}_{CO}\rangle N$ der Phtalimidylessigsäure der Formel $C_6H_4\langle{}^{C=CH-COOH}_{CO}\rangle NH$ vorzieht. Bezüglich der weiteren theoretischen Betrachtungen vergleiche die Abhandlung.

O. Jacobsen (4) hat die Stellung der *Benzoltetracarbonsäuren* ermittelt, indem Er zwei derselben durch Oxydation von *Durol* und *Isodurol* darstellte. Isodurol ist (1, 2, 3, 5) wegen seiner Bildung aus Brommesitylen, Jodmethyl und Natrium, Durol (1, 2, 4, 5), weil die aus ihm durch Oxydation entstehende Durylsäure auch durch Schmelzen von Pseudocumolsulfosäure mit ameisens. Natron erhalten wird, für letztere aber durch Ueberführung in Oxy-p-xylylsäure (5) die Constitution (1, 2, 4, 5) festgestellt ist. Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure wurde aus Durol zunächst ein Gemenge von Duryl- und Cumidinsäure, aus Isodurol ein Gemenge der drei

(1) Ber. 1884, 2623. — (2) JB. f. 1877, 661. — (3) Die Formeln sind im Original unrichtig. S. — (4) Ber. 1884, 2516. — (5) JB. f. 1879, 712.

Isodurylsäuren dargestellt und diese Gemenge dann in kohlens. Kali gelöst bei 100° mit Kaliumpermanganat behandelt, bis dieses nur noch langsam entfärbt wurde. Die isolirten Säuren waren noch nicht homogen und wurden nochmals mit Kaliumpermanganat behandelt. Die so gewonnene Säure aus Durol war rein und erwies sich als *Pyromellithsäure* (das Anhydrid schmolz scharf bei 268°). Die Säure aus Isodurol war durch ihr saures Kaliumsalz verunreinigt, welches theils durch Umkrystallisiren, theils durch Anwendung von viel concentrirter Salzsäure beseitigt wurde. Sie war *Mellophansäure*. Das aus der reinsten Säure dargestellte Anhydrid erstarrte bei langsamem Erkalten durchaus krystallinisch und schmolz bei 237 bis 238°; bei schnellem Abkühlen bildete es eine firnifsartige Masse, theilweise mit der von Baeyer (1) beschriebenen eisblumenartigen Krystallbildung und ohne bestimmten Schmelzpunkt. Besonders charakteristisch für die Mellophansäure ist das *Calciumsalz*, welches aus einer mit Calciumacetat versetzten mäfsig concentrirten Lösung der Säure beim Erwärmen in Flocken ausfällt, die sich beim Abkühlen wieder lösen; in verdünnter Lösung oder in der Kälte entsteht kein Niederschlag. Chlorcalcium reagirt in derselben Weise mit mellophans. Salzen. Nach Vorstehendem ist *Pyromellithsäure* (1, 2, 4, 5), *Mellophansäure* (1, 2, 3, 5), demnach (1) *Prehnitsäure* (1, 2, 3, 4).

Das von Pinner und Klein (2) früher erwähnte *Benzimidobenzoat* erkannte A. Pinner (3) als identisch mit *Dibenzamid*, $NH(C_6H_5CO)_2$; jener Name ist also fallen zu lassen.

Trägt man nach A. G. Ekstrand (4) *α-Naphtoësäure* in rauchende Salpetersäure (5) unter Kühlung ein, so scheidet sich nach einigen Tagen ein krystallinisches Pulver aus, welches sich in Sodalösung theilweise löst. Das Ungelöste scheint ein Gemisch mehrerer Dinitronaphtaline zu sein (ein Körper vom Schmelzpunkt 170° wurde daraus isolirt); die Lösung enthält,

(1) JB. f. 1871, 650 f. — (2) JB. f. 1878, 858. — (3) Ber. 1884, 2006. — (4) Ber. 1884, 1600. — (5) Es ist weder die Concentration der Säure noch das Mengenverhältnifs angegeben.

wie es scheint, mehrere *Dinitro-α-naphtoësäuren*, von denen eine durch Umkrystallisiren aus Alkohol in Prismen oder Nadeln gewonnen wurde. Sie schmilzt (aus ihrem Aethyläther wiedergewonnen) bei 263 bis 265°, ist in warmem Alkohol und Eisessig leicht löslich, schwer in Aether und Benzol, etwas in heifsem Wasser. Sie ist sublimirbar. Das *Calciumsalz* $[C_{10}H_5(NO_2)_2COO]_2Ca . 3H_2O$ bildet weiche Nadeln und ist in warmem Wasser ziemlich leicht, in solchem von gewöhnlicher Temperatur schwer löslich (in 138 Thln.). Der aus dem Silbersalz bereitete *Aethyläther* krystallisirt in feinen, bei 143° schmelzenden Nadeln. Ekstrand spricht die Vermuthung aus, dafs Graeff's (1) Nitro-α-naphtoësäure vom Schmelzpunkt 255° mit vorstehender Säure identisch sei. β-Naphtoësäure wird durch rauchende Salpetersäure in ein Gemisch mehrerer Dinitrosäuren übergeführt, welche sich durch Krystallisiren aus Alkohol trennen lassen; Dinitronaphtalin entsteht nicht. 1) *Dinitro-β-naphtoësäure* vom Schmelzpunkt 226° bildet feine, seidenglänzende, oft zu grofsen Büscheln vereinigte Nadeln und ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, wenig in Benzol. Der *Aethyläther* $C_{10}H_5(NO_2)_2COOC_2H_5$ bildet lange verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 141°, die in warmem Alkohol leicht, in kaltem weniger löslich sind. 2) *Dinitro-β-naphtoësäure* vom Schmelzpunkt 248° krystallisirt in kleinen harten rechtwinkeligen Prismen, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer in Benzol. Das *Calciumsalz* bildet prismatische, in heifsem Wasser ziemlich leicht lösliche Nadeln. Der *Aethyläther*, kleine harte keilförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 165°, ist in kaltem, wie in heifsem Alkohol ziemlich schwer löslich. — *Chlornaphtoësäuren*. Durch Sättigen einer Lösung von α-Naphtonitril in Schwefelkohlenstoff oder Eisessig mit Chlor bei gewöhnlicher Temperatur wird ein in Nadeln krystallisirendes *Monochlor-α-naphtonitril* vom Schmelzpunkt 145° gewonnen. Mit rauchender Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr erhitzt geht es in *Monochlor-α-naphtoësäure* $C_{10}H_6Cl-COOH$ über, welche auch durch Chloriren einer mit Jod ver-

(1) JB. f. 1883, 1224.

setzten Lösung von α-Naphtoësäure in Eisessig entsteht. Sie bildet glänzende Nadeln, leicht löslich in Alkohol, schwer in Eisessig und Benzol, die bei 245° schmelzen und schon vorher sublimiren. Das *Calciumsalz* $(C_{11}H_6ClO_2)_2Ca . 2H_2O$ bildet farblose Nadeln, die sich in 116 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur lösen. Der *Aethyläther* krystallisirt aus Alkohol in quadratischen, bei 42° schmelzenden Tafeln. Durch Einleiten von Chlor in eine heifse, mit etwas Jod versetzte Lösung von β-Naphtoësäure in Eisessig bildet sich ein Gemisch von Chlorderivaten, das sich schon während der Operation krystallinisch ausscheidet. Durch wiederholtes Auskochen desselben mit Alkohol wird eine hierin sehr schwer lösliche *Dichlor-β-naphtoësäure* $C_{10}H_5Cl_2COOH$ als Rückstand erhalten. Sie krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 291°. In Eisessig ist sie noch schwerer löslich. Das *Calciumsalz* $(C_{11}H_5Cl_2O_2)_2Ca . 2^1/_2H_2O$ bildet kleine Prismen, löslich in 3018 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur. Der *Aethyläther* krystallisirt in langen, bei 66° schmelzenden Nädelchen.

Fr. Graeff (1) widerspricht der Vermuthung Ekstrand's (2) bezüglich der bei 255° schmelzenden *Mononitro-α-naphtoësäure*. Sie sei aus analysirtem Mononitronaphtonitril dargestellt und somit ebenfalls eine Mononitroverbindung.

T. Leone (3) machte eine Mittheilung über α- und β-*Naphtoylamid*. Wird reines α-Naphtonitril mit alkoholischer Kalilösung bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung gekocht, was mehrere Tage dauert, so löst sich der Rückstand nach dem Verjagen des Alkohols vollständig in Wasser auf, enthält also kein Naphtoylamid; bei Anwendung von rohem Naphtonitril bleibt eine kleine Menge ungelöst, die aber aus Naphtalin und einem schwefelhaltigen, bei 148° schmelzenden Körper besteht. Wird dagegen das Kochen früher unterbrochen, so besteht, wie schon von anderer Seite beobachtet wurde, der Verdampfungsrückstand zum gröfseren oder kleineren Theile aus α-Naphtoyl-

(1) Ber. 1884, 1848. — (2) Siehe den vorhergehenden Artikel. — (3) Gazz. chim. ital. 14, 120.

amid vom Schmelzpunkt 202° (1). β-Naphtonitril wird viel schneller in Naphtoësäure übergeführt, doch bleibt auch hier bei rechtzeitiger Unterbrechung der Reaction, beim Lösen des Rückstandes in Wasser β-Naphtoylamid vom Schmelzpunkt 192° ungelöst (2).

O. Doebner und W. v. Miller (3) stellten analog der von Ihnen (4) aufgefundenen Synthese des Chinaldins die drei isomeren *Chinaldincarbonsäuren* dar durch Einwirkung von *Paraldehyd* und Salzsäure auf die Amidobenzoësäure. Für die Darstellung einer jeden sind die Versuchsbedingungen etwas andere. Alle drei geben sowohl mit Säuren als mit Basen Salze. *p-Chinaldincarbonsäure* $C_{10}H_8N(COOH)_{[p]}$. Ein Gemisch von 100 g salzs. *p-Amidobenzoësäure* und 100 g Salzsäure (von 38 Proc.) wird mit 80 g Paraldehyd versetzt und nach Beendigung der spontanen Erwärmung noch zwei Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, dann verdünnt, filtrirt und zum Syrup eingedampft. Das auskrystallisirte Chlorid wird gereinigt, indem das Ganze mit concentrirter Salzsäure versetzt und das Krystallmehl mit derselben Säure gewaschen wird (Ausbeute circa 30 Proc. der p-Amidobenzoësäure). Die freie Säure wird aus der wässerigen Lösung des Chlorids durch die berechnete Menge Natriumcarbonat oder -acetat abgeschieden und durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol mit etwas Thierkohle gereinigt. Sie bildet feine weiße Nadeln, die unter partieller Zersetzung sublimiren, bei 240° sich bräunen und bei 259° schmelzen, in siedendem Alkohol leicht, in siedendem Wasser schwer löslich sind. Das leicht lösliche *Chlorhydrat* scheidet sich aus heißer salzs. Lösung bei schneller Krystallisation in langen feinen Nadeln ab, die sich allmählich in kleine, gut ausgebildete Prismen verwandeln; letztere, welche sich auch bei langsamer Krystallisation bilden, enthalten 1 Mol. $H_2O$, welches sie bei 100° verlieren. Das *Platindoppelchlorid*

(1) Rakowski (JB. f. 1872, 744) hat den unrichtigen Schmelzpunkt 128° angegeben, Hofmann (JB. f. 1865, 527) den anfangs durch einen Druckfehler zu 244° angegebenen später (Ber. 1868, 102) in 204° corrigirt. — (2) Vieth, JB. f. 1875, 594. — (3) Ber. 1884, 938. — (4) JB. f. 1883, 1323.

$(C_{11}H_9NO_2 . HCl)_2PtCl_4 . 4H_2O$ ist in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisirt aus heifsem salzsäurehaltigem in monoklinen Tafeln; bei 100°, langsamer über Schwefelsäure wird es wasserfrei. Das *Chromat* $(C_{11}H_9NO_2)_2 . Cr_2O_7H_2$ bildet rothe, in heifsem Wasser leicht, in kaltem schwer lösliche Nadeln. Das *Calciumsalz* $(C_{11}H_8NO_2)_2Ca . 2H_2O$ fällt aus dem Ammoniumsalz durch Chlorcalcium in federartigen Krystallen, die erst bei 250° alles Wasser verlieren. In Essigsäure ist es schwer löslich. Das *Silbersalz* $C_{11}H_8NO_2Ag$ ist ein gallertartiger Niederschlag, der beim Kochen krystallinisch wird. Das *Kupfersalz* $(C_{11}H_8NO_2)_2Cu . 6H_2O$ wird aus der Lösung des Chlorhydrats durch überschüssiges Kupferacetat abgeschieden und krystallisirt in kleinen verwachsenen Blättchen, die bei 100° wasserfrei werden. Das *Bleisalz* krystallisirt aus essigs. Lösung in Prismen. — Zur Darstellung von *m-Chinaldincarbonsäure* mufs die Menge der Salzsäure und des Paraldehyds bedeutend erhöht werden, da andernfalls die *m-Amidobenzoësäure* fast unverändert bleibt. Auf 100 g des Chlorhydrats der letzteren werden 200 g concentrirter Salzsäure und 150 g Paraldehyd angewendet. Im Uebrigen ist die Darstellung ganz ähnlich der der p-Säure, ebenso das Verhalten der Säure, welche bei 270° sich bräunt und bei 285° schmilzt, in der Wärme und gegen Lösungsmittel. Das *Chlorhydrat* $C_{11}H_9NO_2 . HCl . H_2O$ bildet kleine Tafeln und ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht löslich. Aus seiner mit Platinchlorid vermischten Lösung krystallisiren allmählich monokline Prismen, annähernd der abnormen Formel $(C_{11}H_9NO_2 . HCl)_4 . PtCl_4$ entsprechend. Das *Chromat* $(C_{11}H_9NO_2)_2 . Cr_2O_7H_2$ bildet goldgelbe Nadelbüschel. Das *Calciumsalz* $(C_{11}H_8NO_2)_2Ca . 2H_2O$ bildet Prismen, die sich in Wasser schwer, aber in Essigsäure leicht lösen und bei 200° wasserfrei werden. Das *Silbersalz* $C_{11}H_8NO_2Ag$ ist ein voluminöser, beim Erwärmen krystallinisch werdender Niederschlag. Das *Kupfersalz* fällt aus dem Ammoniumsalze durch Kupfersulfat oder -acetat als blaugrüner Niederschlag, der sich nach mehreren Tagen in hellgrüne Täfelchen $(C_{11}H_8NO_2)_2Cu . 3H_2O$ verwandelt. Es läfst sich nicht ohne Zersetzung entwässern. — Bei der Darstellung der *o-Chinaldincarbonsäure* ist

ein Ueberschuſs von Aldehyd zu vermeiden. Auf 25 g salzs. *Anthranilsäure* werden 30 g concentrirte Salzsäure und 13 g Paraldehyd verwendet. Das Rohproduct wird durch einen kräftigen Luftstrom von einem Theil der Salzsäure befreit, sodann verdünnt, filtrirt, zum Syrup eingedampft und dieser wiederholt mit Alkohol aufgenommen. Der Alkohol wird verdunstet, das auskrystallisirte Chlorhydrat (3 bis 4 g aus obiger Menge) durch Waschen mit Alkohol-Aether gereinigt. Aus seiner Lösung wird die freie Säure durch annäherndes Neutralisiren mit Ammoniak gefällt und aus heiſsem Wasser oder Alkohol umkrystallisirt. Sie bildet Nadeln $C_{11}H_9NO_2 . {}^1/_2 H_2O$ vom Schmelzpunkt 151°, wird bei 100° wasserfrei und verdampft bei höherer Temperatur unter theilweiser Kohlensäureabspaltung. In kaltem Wasser ist sie merklich, in heiſsem, sowie in Alkohol sehr leicht löslich. Das *Chlorhydrat* ist in Wasser sehr leicht löslich und wird auch durch Salzsäure nicht gefällt. In Alkohol ist es reichlich löslich und krystallisirt daraus in wasserfreien schiefen Täfelchen, in Aether unlöslich. Das *Platindoppelsalz* $(C_{11}H_9NO_2, HCl)_2PtCl_4 . 2 H_2O$ ist in kaltem Wasser schwer, in heiſsem leicht löslich und krystallisirt daraus in groſsen rothen Prismen, die bei 100° wasserfrei werden. Das *Chromat* ist in heiſsem Wasser leicht löslich; es scheidet sich aus verdünnter Lösung in warzenförmig vereinigten kleinen Nadeln, aus concentrirter in gelben Tropfen aus, die allmählich krystallisiren. Das *Calciumsalz* bildet warzenförmige, leicht lösliche Krystalle, das *Silbersalz* einen amorphen Niederschlag, der sich bei längerem Erhitzen mit Wasser in haarfeine Nadeln verwandelt. Das *Kupfersalz* $(C_{11}H_8NO_2)_2Cu . 1{}^1/_2 H_2O$ krystallisirt aus der mit Kupferacetat vermischten Lösung des Ammonsalzes in dunkelgrünen kleinen Nadeln, welche bei 100° 1 Mol. Wasser verlieren.

H. Weidel und K. Hazura (1) fanden bei der Fortsetzung (2) der Untersuchung über *Tetrahydrocinchoninsäure*, daſs die *Methyltetrahydrocinchoninsäure* beim Erhitzen, und zwar vollständig bei 190°, in Wasser und ein *Anhydrid* $C_{22}H_{24}N_2O_3$

(1) Monatsh. Chem. 5, 643. — (2) Weidel, JB. f. 1882, 1111.

zerfällt [2 $(C_{11}H_{13}NO_2 + H_2O) = C_{22}H_{24}N_2O_3 + 3 H_2O]$, welches bei höherer Temperatur als ein Oel überdestillirt. (Siedepunkt 297 bis 299° bei 744 mm Druck). Das anfangs farblose Destillat färbt sich allmählich gelb, dann dunkel, an feuchter Luft blau, Salpetersäure färbt es blutroth. In Wasser ist es fast unlöslich, in Alkohol, Aether und verdünnten Säuren leicht löslich. Durch Kochen mit Salzsäure, vollständig aber erst bei 150° wird es in Chlormethyl und salzs. Tetrahydrocinchoninsäure zersetzt $(C_{22}H_{24}N_2O_3 + H_2O + 4 HCl = 2 CH_3Cl + 2 C_{10}H_{11}NO_2 . HCl$. Das Anhydrid hat daher wahrscheinlich die Formel $[C_9H_9N(CH_3)CO]_2O$. Durch Erhitzen mit 2 Thln. Kalihydrat auf 150°, zuletzt 180° geht das Anhydrid in eine mit seiner Muttersubstanz isomere Säure die *Homohydrocinchoninsäure* $C_{10}H_{10}(CH_3)NO_2$ über. Durch Behandlung ihrer ätherischen Lösung mit Thierkohle, dann durch Krystallisiren aus Ligroin gereinigt bildet dieselbe weifse perlmutterglänzende Krystallschuppen vom Schmelzpunkt 125°, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, sowie in Säuren und Basen. Ligroin löst sie nur beim Kochen. An der Luft wird die (besonders die feuchte) Säure hellblauroth und zersetzt sich alsbald vollständig. Salpetersäure färbt sie blutroth. Sie ist eine sehr schwache Säure, ihre Salze sind sehr zersetzlich und nicht rein zu erhalten. Dagegen bildet die *salzs. Homohydrocinchoninsäure* $C_{10}H_{10}(CH_3)NO_2$ . HCl . $H_2O$ grofse farblose glasglänzende Krystalle des rhombischen Systems. Nach Březina ist a : b : c = 0,9314 : 1 : 2,070. Formen c = (010), d = (012), p = (111). Spaltbar vollkommen nach c. Winkel c : p = 71°47′, p : p = 88°4′. Optische Orientirung (a b c). Um die positive Bisectrix $\rho < \nu$. Die Homocinchoninsäure verbindet sich mit Jodmethyl beim Erhitzen auf 100° (unter Zusatz von etwas Methylalkohol) zu dem *Jodmethylat* $C_{10}H_{10}(CH_3)NO_2 . CH_3J . H_2O$, welches aus Wasser in grofsen glänzenden Krystallen des monoklinen Systems anschiefst. Nach Březina ist a : b : c = 1,3151 : 1 : 1,1460. $\beta$ = 91°2′. Formen a = (100), d = (101), o = (101), f = (307), e = ($\bar{1}$01, m = (110). Nicht spaltbar. Optische Orientirung (100) b $\mathfrak{c}$ = 88°58′ + ((40°0′))Na. Eine optische Axe auf c unter ((19°45′))Na nach

vorne; $\varrho < \nu$. Dem Jodmethylat entzieht Silberoxyd alles Jod als Jodwasserstoff; das Product $C_{10}H_9(CH_3)N(CH_3)O_2 . H_2O$ krystallisirt aus der im Wasserstoffgas concentrirten Lösung in kleinen farblosen äufserst leicht löslichen Krystallen, die sich in der Wärme zersetzen. Aus der Aehnlichkeit im Verhalten der Tetrahydrocinchoninsäure beim Methyliren u. s. w. mit dem Piperidin (1) schliefsen Weidel und Hazura, dafs auch beim Uebergange der Methyltetrahydrocinchoninsäure in Homohydrocinchoninsäure eine Wanderung des Methyls vom Stickstoff in den Pyridinkern stattfinde und drücken diese Ansicht in den oben gebrauchten Formeln aus. Eine Bestätigung derselben erblicken Sie darin, dafs die Homohydrocinchoninsäure beim Erhitzen mit 6 bis 10 Thln. Schwefelsäure auf 170° (zuletzt zwei Stunden auf 190°) eine *Lepidinsulfosäure* $C_{10}H_8N(SO_3H)$ liefert. Diese, vermittelst des Bleisalzes abgeschieden und durch Kohle und wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt, bildet dünne biegsame fettglänzenden Krystallblättchen, welche 1 Mol. Wasser enthalten, das sie bei 100° abgeben, und bei höherer Temperatur sich zersetzen. In kaltem Wasser ist sie kaum, in heifsem leicht löslich. Sie ist eine sehr schwache Säure, ihre Salze sind zersetzlich und schwierig zu reinigen. Mit Kalihydrat geschmolzen liefert sie lediglich ein flüchtiges Oel ($C_{10}H_9NO$ ?) von geraniumartigem Geruch.

H. Erdmann (2) stellte den *Phenylparaconsäure-Aethyläther* dar durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoholische Lösung der Säure. Er ist ein weit über 360° unzersetzt siedendes Oel von aromatischem Geruch und brennend gewürzigem Geschmack. Durch halbstündiges Kochen mit verdünntem Ammoniak geht er in Lösung, die Lösung giebt nach dem Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks mit Kupfersulfat einen schwerlöslichen blaugrünen Niederschlag, der als basisches Salz der *Phenylitamaläthersäure* $C_6H_5-C_3H_4(OH, COOC_2H_5)COOCu$ OH anzusehen ist und bei 120° ein Mol. Wasser verliert. Durch Zersetzung desselben mit Schwefelwasserstoff wird die Phenyl-

(1) Hofmann, JB. f. 1881, 427, 925. — (2) Ber. 1884, 415.

itamaläthersäure als ein Oel erhalten, dessen wässerige Lösung beim Erwärmen trübe wird, besonders in Gegenwart von Mineralsäuren. — In welcher Weise das von dem der freien Säure (diese spaltet leicht Kohlensäure ab) verschiedene Verhalten des Phenylparconsäureäthers zur Stütze der Fittig-Jayne'schen (1) Formel der *Phenylparaconsäure* verwerthet wird, läſst sich im Auszuge nicht wiedergeben.

J. Remsen und R. D. Coale (2) theilen aus einer Untersuchung des *Sinapins* die in Betreff der *Sinapinsäure* erhaltenen Resultate mit. Zur Gewinnung des Sinapins wurden 100 Pfund weiſser Senf durch Pressen entölt, mit ca. 200 Litern 95 procentigem Alkohol digerirt, die Lösung auf ca. 10 Liter concentrirt und mit einer alkoholischen Lösung einer kleinen Menge Sulfocyankalium versetzt. Das in federartigen Krystallen allmählich ausgeschiedene *sulfocyans. Sinapin* wurde durch Pressen und zweimaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt (erhalten 80 g). Es behielt trotzdem eine leicht gelbliche Färbung. Die Verbindung schmilzt bei 176° (nicht 130° (3)), ist schwer löslich in kaltem, leicht in heiſsem Wasser. Zur Darstellung der Sinapinsäure wird das sulfocyans. Sinapin (10 g) am besten mit einer Lösung von Barythydrat (20 g in 300 g Wasser) einige Minuten gekocht, das abgeschiedene gelbe Baryumsalz ausgewaschen und mit Salzsäure zersetzt; die so als schmutzig weiſser Niederschlag erhaltene Säure wird aus heiſsem verdünnten Alkohol unter Vermeidung längeren Erhitzens (da sie durch heiſses Wasser und langsamer auch durch Alkohol allmählich zersetzt wird) umkrystallisirt. Die *Sinapinsäure* $C_{11}H_{12}O_5$ bildet kleine durchscheinende gelbliche Prismen, deren Schmelzpunkt von 186,5 bis 192° gefunden wurde, schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in warmem. Beim Kochen mit Wasser und Calcium- oder Baryumcarbonat wird nur 1 Aeq. Base aufgenommen, dagegen entsteht, wie schon v. Babo und Hirschbrunn (3) fanden, beim Kochen mit Barytwasser das Salz

(1) Jayne, JB. f. 1882, 958 ff. — (2) Am. Chem. J. 6, 50. — (3) v. Babo und Hirschbrunn, JB. f. 1852, 662.

$C_{11}H_{10}O_5Ba$. Die Sinapinsäure ist daher zweiatomig aber einbasisch. Acetylchlorid löst sie in der Wärme ohne Veränderung, Essigsäureanhydrid dagegen unter Bildung einer bei 281° schmelzenden *Acetylverbindung* (1). Beim Schmelzen mit Kali scheint sie Pyrogallol zu liefern, demnach wäre sie als *Butylengallussäure* $C_6H_2(O_2{=}C_4H_8)(OH)COOH$ aufzufassen.

Läfst man nach J. Wislicenus (2) zu 2 Mol. in Aether suspendirten *Natriummalonsäureäthers* 1 Mol. *Phtalylchlorid* fliefsen und schüttelt nach der unter Erwärmung und Gelbfärbung verlaufenden Reaction mit Wasser durch, so bleibt nach dem Verdunsten der ätherischen Schicht ein Oel zurück, das in der Kälte anfangs harte Krusten (Prismen), später zarte Nadeln abscheidet, während die nach monatlangem Stehen verbleibende Mutterlauge Malonsäureäther (die Hälfte des angewendeten) enthält. Die beiden krystallisirten Körper lassen sich durch warmen Aether trennen. Der erstere, welcher die Hauptmenge der Producte bildet, ist *Phtalylmalonsäureäther* $C_{15}H_{14}O_6$ = $C_6H_4(COO\frown C{=}C(COOC_2H_5)_2$, entstanden nach der Gleichung $C_6H_4(COO\frown CCl_2 + 2\,CHNa(COOC_2H_5)_2 = 2\,NaCl + CH_2(COOC_2H_5)_2 + C_6H_4(COO\frown C{=}C(COOC_2H_5)_2$; er bildet stark lichtbrechende und lichtzertrennende dicke trikline Prismen, welche bei 74,5° schmelzen, sich leicht in Aether (bei 9° in 14 Thln.) in jedem Verhältnifs in heifsem Alkohol, kaum in Wasser lösen, jedoch bei längerem Kochen damit vollständig zersetzt werden. Die zweite Verbindung ($^1/_{10}$ der ersteren) ist *Phtaloxyldimalonsäureäther* $C_{22}H_{24}O_9$ = $C_6H_4[-C{=}C(COOC_2H_5)_2]_2O$. Sie schmilzt bei 116 bis 116,5°, löst sich bei 9° in 185 Thln. Aether und bildet die Alkalisalze $C_{22}H_{24}O_{10}K_2 . H_2O$ und $C_{22}H_{24}O_{10}Na_2 . 2\,H_2O$, die beim Erhitzen ihrer Lösungen (welche die Farbe neutraler Alkalichromate haben) schnell zerfallen. Die beiden Aether entstehen ebenfalls, wenn man statt

(1) Dafs dasselbe, wie Remsen und Coale meinen, ein Monacetylderivat sei, darf aus der Analyse, welche genau dieselben Zahlen wie Sinapinsäure ergab, kaum geschlossen werden. *S.* — (2) Bayr. Acad. Ber. 1884 (2. Abth.), 217; Ber. 1884, 529 (Ausz.).

des Phtalylchlorids Phtalsäureanhydrid anwendet und die ätherische Lösung so lange kocht, bis sich der gallertartige Natriummalonsäureäther in einen dichten Niederschlag, aus neutralem und etwas saurem Natriumphtalat bestehend, verwandelt hat. — 2 Mol. Natriummalonsäureäther und 1 Mol. Phtalylmalonsäureäther in Aether zusammengebracht geben sofort Gelbfärbung und liefern nach einstündigem Kochen das pulverförmige *Natriumsalz* $C_{22}H_{24}O_{10}Na_2$ des Phtaloxyldimalonsäureäthers : $C_{15}H_{14}O_6 + 2\,CHNa(CO_2C_2H_5)_2 = C_{22}H_{24}O_{10}Na_2 + CH_2(CO_2C_2H_5)_2$. Dasselbe wird durch Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid (mit oder ohne Aether) in Phtaloxyldimalonsäureäther übergeführt: $C_{22}H_{24}O_{10}Na_2 + C_8H_4O_3 = C_{22}H_{24}O_9 + C_8H_4O_4Na_2$; noch schneller durch Phtalylchlorid, am vortheilhaftesten jedoch durch Erwärmen mit Acetanhydrid (1 Mol.) auf dem Wasserbade : $C_{22}H_{24}O_{10}Na_2 + (C_2H_3O)_2O = C_{22}H_{24}O_9 + 2\,C_2H_3O_2Na$. Direct läſst sich Phtaloxyldimalonsäureäther demnach bereiten, indem man zu 4 Mol. Natriummalonsäureäther 1 Mol. Phtalylchlorid setzt und die so entstehende gelbe Natriumverbindung mit noch 1 Mol. Phtalylchlorid behandelt, wodurch neben Phtalsäureanhydrid nur Phtaloxyldimalonsäureäther entsteht. Die Alkalisalze des letzteren zerfallen beim Kochen mit Wasser vorwiegend nach der Gleichung : $C_{22}H_{24}O_{10}Na_2 + 2\,H_2O = C_8H_4O_4Na_2 + 2\,CH_2(COOC_2H_5)_2$; dagegen bei gelindem Erwärmen mit organischen Säuren (am besten Essigsäure) nach der folgenden : $C_{22}H_{24}O_{10}Na_2 + 2\,C_2H_3O\text{-}OH = C_{15}H_{14}O_6$ (Phtalylmalonsäureäther) $+ CH_2(CO_2C_2H_5)_2 + 2\,C_2H_3O_2Na$. Der Phtalylmalonsäureäther zerfällt beim Kochen mit Alkalien in Phtalsäure, Malonsäure und Alkohol und giebt, in verdünnter Alkalilauge (1 Mol.) gelöst und dann angesäuert ein Oel ($C_{15}H_{16}O_7$ ?), welches sich bald in einen Krystallbrei von Phtalsäureanhydrid und Malonsäureäther verwandelt. Mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak setzt sich Phtalylmalonsäureäther schon in der Kälte um in Malonyldiamid und *Phtalyldiamid* $C_6H_4(\widehat{COO)C}(NH_2)_2$, ein schimmerndes in Wasser und Alkohol sehr schwer lösliches Krystallpulver, welches sich beim Erhitzen für sich oder mit Wasser oder Alkohol in Ammo-

niak und Phtalylimid $C_6H_4(COO)C{=}NH$ spaltet. — Durch Erhitzen der eisessigsauren Lösung mit Zinkstaub auf dem Wasserbade entsteht : 1) aus *Phtalylmalonsäureäther* die in haarfeinen langen Nadeln vom Schmelzpunkt 86° krystallisirende, in kaltem Wasser kaum, in Alkohol und Aether leicht lösliche *Benzylmalonsäureäther-o-carbonsäure* $CO_2H-C_6H_4-CH_2-CH(CO_2C_2H_5)_2$, deren *Aethyläther* $C_{15}H_{17}O_6(C_2H_5)$ (aus dem *Silbersalz* $C_{15}H_{17}O_6Ag$ dargestellt) unter 45 mm Druck bei 250° siedet und durch überschüssiges Alkali verseift, die in glasglänzende Prismen krystallisirende *Benzylmalonsäure-o-carbonsäure* $CO_2H-C_6H_4-CH_2-CH(CO_2H)_2$ liefert; letztere zerfällt ohne zu schmelzen bei 170 bis 180° in Kohlensäure und *o-Hydrozimmtcarbonsäure* $CO_2H-C_6H_4-CH_2-CH_2-COOH$ (1). 2) Aus *Phtaloxyldimalonsäureäther* eine amorphe zähflüssige Verbindung $C_6H_4(-\overset{|}{C}H-CH(CO_2C_2H_5)_2\}_2O$.

O. Widman (2) machte mit Rücksicht auf eine ähnliche Arbeit von Einhorn und Hess (3) eine vorläufige Mittheilung über Derivate der *Nitrocumenylacrylsäure*. Bei der Darstellung der *Cumenylacrylsäure* (4) wurde in geringer Menge *Diacethydrocuminoin* (Schmelzpunkt 145 bis 146°) als Nebenproduct erhalten, welches beim Verseifen *Hydrocuminoin* (Schmelzpunkt 135°) gab. Die Nitrirung der Cumenylacrylsäure ergab als Nebenproducte *p-Nitrozimmtsäure* und *Cumenylnitroacrylsäure* $C_3H_{11}-C_2HNO_2-COOH$ vom Schmelzpunkt 122 bis 123°. Von der *o-Nitrocumenylacrylsäure* sind folgende Derivate untersucht : *Aethyläther* (flüssig), *Dibromid* (Schmelzpunkt 171°), *o-Amidocumenylacrylsäure* (Schmelzpunkt 165°), *Acetamidocumenylacrylsäure* (Schmelzpunkt 220°), *Cumostyril (Isopropylcarbostyril)* (Schmelzpunkt 167 bis 168°), *Hydrocumostyril* (Schmelzpunkt 135°), *o-Oxycumenylacrylsäure* (Schmelzpunkt 176°). Die Zugehörigkeit dieser Verbindungen zur o-Reihe wurde theils erwiesen durch die Bildung von *Diisopropylindigo* bei der Behandlung des Dibromids mit Natronlauge und Dextrose, theils durch

(1) Gabriel und Michael, JB. f. 1877, 662. — (2) Ber. 1884, 2282. — (3) Dieser JB. S. 1062. — (4) JB. f. 1877, 790.

die Verschiedenheit der aus m-Nitrocuminol durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellten m-Verbindungen : *m-Nitrocumenylacrylsäure* (Schmelzpunkt 141°), *Aethyläther* (Schmelzpunkt 58 bis 59°), *Dibromid* (Schmelzpunkt 184°), *m-Amidocumenylacrylsäure* (Schmelzpunkt 165°), *Acetamidocumenylacrylsäure* (Schmelzpunkt 240°), *m-Amidocumenylpropionsäure* (Schmelzpunkt 103 bis 105°), *Acetamidocumenylpropionsäure* (Schmelzpunkt 168°).

C. Paal (1) hat zwei weitere (2) Mittheilungen über Derivate des *Acetophenonacetessigäthers* gemacht. Das schon beschriebene *Acetophenonaceton* $C_6H_5-CO-CH_2-CH_2-CO-CH_3$ verbindet sich nicht mit Natriumdisulfit und giebt mit Eisenchlorid keine Farbenreaction. Vermischt man es mit überschüssigem Phenylhydrazin und beendigt die freiwillig eintretende Reaction durch Erwärmen im Wasserbade, so wird eine Verbindung $C_{17}H_{16}N_2$ erhalten, die sich in kochendem Alkohol sehr schwer, leichter in Benzol löst und aus beiden in gelben glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 154 bis 155° krystallisirt. Ihre Bildung erhellt aus der Gleichung $C_{11}H_{12}O_2 + C_6H_8N_2 = C_{17}H_{16}N_2 + 2 H_2O$. Löst man aber Acetophenonaceton in 2 bis 3 Vol. Aether und tropft 1 Mol. (3) Phenylhydrazin hinzu, so scheidet sich eine Verbindung $C_{17}H_{18}N_2O$ (*Phenylhydrazinacetophenonaceton*) ($= C_{11}H_{12}O_2 + C_6H_8N_2 - H_2O$) in weifsen prismatischen Krystallen aus, die unscharf bei 105° schmelzen und sich schnell in ein braunes klebriges Harz verwandeln. Wird Acetophenonaceton mit Essigsäureanhydrid einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, so geht es unter Verlust von 1 Mol. Wasser in zwei isomere Körper $C_{11}H_{10}O$ über. Bei der Destillation der längere Zeit gestandenen und dann schwach alkalisch gemachten Flüssigkeit im Dampfstrome geht zuerst der flüchtigere Körper über, welcher weiter unten als *Phenylmethylfurfuran* beschrieben ist, dann in geringerer Menge das *Dehydroacetophenonaceton*, welches

(1) Ber. 1884, 913, 2756. — (2) JB. f. 1883, 1220. — (3) Bei Anwendung von 2 Mol. wird nur ein schnell verharzendes braunes Oel erhalten.

aus Alkohol in feinen weifsen verwitternden Nadeln krystallisirt, die nach dem Trocknen (bei 85°) den Schmelzpunkt 82 bis 83° zeigen. Es ist in Alkohol leicht, in Schwefelkohlenstoff schwierig löslich (hierauf beruht die Trennung von der isomeren Verbindung), nicht unzersetzt flüchtig, addirt Brom ohne Bromwasserstoffentwicklung und verbindet sich mit Phenylhydrazin zu dem oben beschriebenen Körper $C_{17}H_{16}N_2$. Der flüchtigere Körper $C_{11}H_{10}O$ (Formel durch die Dampfdichte bestätigt), welcher durch Behandlung von Acetophenonaceton mit rauchender Salzsäure ausschliefslich entsteht (Ausbeute 60 bis 70 Proc. gegen 40 bis 50 Proc. bei Anwendung von Essigsäure), krystallisirt aus Alkohol in langen glänzenden Nadeln von schwach phenolartigem Geruch, welche bei 41 bis 42° schmelzen und bei 235 bis 240° unzersetzt destilliren. Es ist unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, zerfliefslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Durch längeres Stehen verwandelt er sich in ein gelbes Oel. Phenylhydrazin, Hydroxylamin, Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid sind ohne Einwirkung auf ihn, glühender Zinkstaub von geringer. Durch Oxydation mit Chromsäure wird Benzoësäure erhalten. In alkoholischer Lösung mit Natrium behandelt, addirt er 4 At. Wasserstoff, bei starker Abkühlung addirt er 4 At. Brom, während ein fünftes substituirend eintritt. Nach diesen Eigenschaften spricht Paal ihn als *Phenylmethylfurfuran* $C_6H_5-\overbrace{C=CH-CH=C}^{O}-CH_3$ an und erklärt seine Bildung durch die Gleichungen: $C_6H_5-CO-CH_2-CH_2-CO-CH_3 = C_6H_5-C(OH)=CH-CH=C(OH)-CH_3 = C_6H_5-\overbrace{C=CH-CH=C}^{O}-CH_3 + H_2O$. *Tetrahydrophenylmethylfurfuran* $C_6H_5-\overbrace{CH-CH_2-CH_2-CH}^{O}-CH_3$ wird aus demselben durch Behandlung mit dem 2 bis 3fachen der theoretischen Menge Natrium in alkoholischer Lösung gewonnen und durch fractionirte Destillation über Natrium gereinigt. Es ist ein leicht bewegliches bei 230° siedendes Oel, das sich in Wasser und Alkalien nicht löst und mit Phenylhydrazin nicht reagirt. Wird Phenylmethyl-

furfuran unter starker Kühlung in überschüssiges Brom eingetragen und der Ueberschufs bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, so hinterbleiben Krusten von *Bromphenylmethylfurfurantetrabromid* $C_{11}H_9Br_5O$, welches nach dem Waschen mit Aether, kochendem Eisessig und Wasser schöne bronceglänzende Schüppchen darstellt. Es ist in allen gebräuchlichen Lösungen in der Kälte unlöslich, wird durch dieselben (ausgenommen Eisessig) in der Hitze zersetzt, schwärzt sich bei 200° und schmilzt bei 208 bis 210°. — Die schon früher (1) erwähnte, durch Kochen von Acetophenonacetessigäther mit alkoholischem Kali gewonnene Säure $C_{12}H_{10}O_3$ wird als dem Acetophenonaceton analog constituirt betrachtet und daher *Dehydroacetophenonacetoncarbonsäure* genannt. Ihr *Kaliumsalz* $C_{12}H_9O_3K$ krystallisirt aus Wasser in krystallwasserhaltigen Nadelbüscheln, aus Alkohol in wasserfreien Nadeln. Bei 100° zersetzt es sich. In Alkalien ist es fast unlöslich. Ebenso ist das *Ammoniumsalz* $C_{12}H_9ONH_4$ in überschüssigem Ammoniak sehr schwer löslich; es bildet wasserfreie zu grofsen Büscheln vereinigte Kryställchen. In der Lösung des Kaliumsalzes bewirken Calcium-, Strontium- und Baryumchlorid weifse Niederschläge, Kupferacetat einen blaugrünen. Das Silbersalz ist ganz unbeständig. Der *Aethyläther* $C_{12}H_9O_3C_2H_5$ ist ein gelbliches, fast unzersetzt siedendes Oel. Die Dehydroacetophenonacetoncarbonsäure wird von Acetylchlorid nicht angegriffen, durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung zu Kohlensäure, Essigsäure und Benzoësäure oxydirt, durch Jodwasserstoff und amorphen Phosphor in einen bei 220° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{14}$ übergeführt. Sie verbindet sich mit 2 Mol. *Hydroxylamin* unter Austritt von 2 Mol. Wasser zu einer Verbindung $C_{12}H_{12}N_2O_3$, welche aus heifsem verdünntem Alkohol in weifsen glänzenden Blättern krystallisirt, sich schwer in Wasser, leicht in Mineralsäuren und Alkalien, in Alkohol, Aether und Benzol löst, bei 150° sich dunkel färbt und bei 172° (152° ?) unter starker Gasentwicklung schmilzt. *Phenylhydrazindehydroacetophenonacetoncarbonsäure* $C_{18}H_{16}N_2O_2$ scheidet sich

(1) JB. f. 1883, 1221.

auf Zusatz von salzs. Phenylhydrazin zu einer heifsen wässerigen Lösung von dehydroacetophenoncarbons. Natron in gelblichen, leicht zersetzlichen Nädelchen aus. Die Dehydroacetophenonacetoncarbonsäure verwandelt sich beim Kochen mit Salzsäure in die isomere *Phenylmethylfurfurancarbonsäure* $C_6H_5$–C=CH–C(COOH)=C–$CH_3$ (mit O-Brücke zwischen den beiden C), vielleicht unter intermediärerer Bildung der Verbindung $C_6H_5$–C(OH)=CH–C(COOH)=C(OH)–$CH_3$ (1). Aus verdünntem Alkohol, dann aus Benzol und Ligroin krystallisirt bildet die neue Säure glänzende weifse Nadeln, die bei 180 bis 181° schmelzen, schon unter 100° zu sublimiren beginnen und sich leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, schwer in kochendem Ligroin lösen. Phenylhydrazin und Natriumamalgam sind ohne Einwirkung, durch Kaliumpermanganat entsteht Benzoësäure (keine Phtalsäure); durch Erhitzen mit Wasser auf 240 bis 250° oder längeres Kochen mit Mineralsäuren, am glattesten durch Destillation über Zinkstaub wird die Säure in Kohlensäure und *Phenylmethylfurfuran* gespalten. Durch Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid entsteht ein aus Aether in grofsen durchsichtigen Tafeln krystallisirender bei 80 bis 83° schmelzender Körper $C_{14}H_{12}O_4$, der durch längeres Kochen mit Wasser nicht, mit Sodalösung zum Theil, durch freies Alkali aber schon in der Kälte zersetzt wird unter Rückbildung von Phenylmethylfurfurancarbonsäure. Das *Kaliumsalz* der letzteren $C_{12}H_9O_3K$ bildet grofse wasserfreie, sehr leicht lösliche Blätter, das *Ammoniumsalz* lange Nadeln, die über Schwefelsäure alles Ammoniak verlieren, das *Calciumsalz* einen aus feinen verfilzten Nädelchen bestehenden Niederschlag, schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heifsem Wasser. Das *Silbersalz* ist ein weifses, krystallinisches lichtbeständiges Pulver, das sich auch in kochendem Wasser schwer löst. Identisch mit der

(1) Wahrscheinlich entsteht auch das Phenylmethylfurfuran durch eine analoge Umwandlung des Dehydrophenonacetons, wofür der Umstand spricht, dafs bei Anwendung von Salzsäure ersteres ausschliefslich erhalten hat (siehe weiter oben).

eben beschriebenen ist die bei 179° schmelzende Säure, welche Weltner (1) durch Erhitzen des Acetophenonacetessigäthers mit Salzsäure und Behandlung des Productes mit Natriumamalgam erhalten hat. — Versetzt man den von Weltner (1) beschriebenen *Acetonylacetessigäther* $CH_3-CO-CH(CO_2C_2H_5)-CH_2-CO-CH_3$ mit etwas mehr als dem gleichen Vol. rauchender Salzsäure und destillirt nach kurzer Zeit die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit im Dampfstrom, so wird ein Oel erhalten, das gröfstentheils aus dem bei 205 bis 210° siedenden *Pyrotritarsäureäther* besteht (Ausbeute 20 Proc. der theoretischen) und bei der Verseifung durch alkoholisches Kali *Pyrotritarsäure* liefert. Paal fafst letztere nach dieser Bildung sowie ihrer Indifferenz gegen nascirenden Wasserstoff, Acetanhydrid, Hydroxylamin und Phenylhydrazin als *Dimethylfurfurancarbonsäure* $CH_3-C{=}CH-C(CO_2H){=}C-CH_3$ (O-Brücke zwischen den beiden C), die *Carbopyrotritarsäure* als *Dimethylfurfurandicarbonsäure* $CH_3-C{=}C(COOH)-C(COOH){=}C-CH_3$ (O-Brücke zwischen den beiden C) auf. Durch Erhitzen von Pyrotritarsäure mit Wasser auf 150 bis 160° wird ein in Wasser leicht lösliches Keton $C_6H_{10}O_2$ (Acetonylaceton?) erhalten, das, durch Kaliumcarbonat abgeschieden, bei ca. 187° siedet und sich mit Phenylhydrazin zu einem schön krystallisirten Derivat verbindet.

Nach A. Piutti (2) reagirt *Phtalsäureanhydrid* auf *Asparaginsäure* oder deren Chlorhydrat unter Bildung von *Phtalylasparaginsäure* $C_6H_4{=}(-CO-)_2{=}N-CH(COOH)-CH_2-COOH$. Dieselbe entsteht auch bei der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Asparagin neben anderen Producten, unter denen *Phtalyldiasparaginsäure* $COOH-CH-CH_2-CO-N-CO-C_6H_4-CO-N-CO-CH_2-CH-COOH$ (mit Ringschlüssen CH–N und N–CH) erwähnt zu werden verdient, welche aus siedendem Wasser in wasserhaltigen Prismen krystallisirt und bei 233 bis 234° schmilzt. Die *Phtalylasparaginsäure* krystallisirt aus siedendem Wasser in kleinen wasserfreien, zu Gruppen vereinigten

(1) Ber. 1884, 66; die betreffende Abhandlung wird im JB. f. 1885 besprochen werden. — (2) Gazz. chim. ital. 14, 478.

Prismen vom Schmelzpunkt 225°. Das *Kupfersalz* enthält 4 Mol. Wasser. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° wird die Säure in ihre Componenten gespalten. Andauernde Behandlung mit Anilin führt zur Spaltung unter Bildung von Asparaginsäure und Phenylphtalimid, unter anderen Reactionsbedingungen aber zur Bildung des *Phenylimids der Phtalylasparaginsäure* $C_6H_4{=}(-CO-)_2{=}N-\overset{\displaystyle CH-CO}{\underset{\displaystyle CH_2-CO}{|}}{>}NC_6H_5$ (1),

welches aus Essigsäure in glänzenden Nädelchen vom Schmelzpunkt 263 bis 264° krystallisirt und beim Schmelzen mit Amidobenzoësäure Anilin und *Phtalylasparaginamidobenzoësäure* $C_6H_4{=}(-CO-)_2{=}N-\overset{\displaystyle CH-CO}{\underset{\displaystyle CH_2-CO}{|}}{>}N-C_6H_4-COOH$ liefert. Schmilzt man

1 Mol. Phtalylasparaginsäure mit 2 Mol. Diphenylamin, löst das Product in sehr wenig Alkohol und fügt Ammoniak hinzu, so wird außer Diphenylamin ein *Phtalyldiphenylaminasparageïn* $[N(C_6H_5)_2-]_2{=}C-C_2H_4[-N{=}(-CO-)_2{=}C_6H_4]-COO$ gefällt, während beim Ansäuern des Filtrats mit Essigsäure zwei isomere *Phtalyldiphenylasparagine* $C_6H_4{=}(-CO-)_2{=}N-C_2H_4(COOH)-CO-N(C_6H_5)_2$ abgeschieden werden, die sich durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol trennen lassen und wahrscheinlich durch die verschiedene Stellung der Carboxylgruppe unterscheiden. Das eine krystallisirt in Nadelbüscheln vom Schmelzpunkt 112°, die 2 Mol. Wasser enthalten, dieses bei 100° verlieren und wasserfrei

(1) Wird *Asparagin* mehrere Stunden mit *Anilin* am Rückflußkühler gekocht, so bilden sich zwei Substanzen, die durch successive Behandlung mit Aether und Alkohol getrennt werden: die weniger lösliche, welche in kleinen, gegen 209° schmelzenden Nädelchen krystallisirt, ist das *Phenylimid der Phenylasparaginsäure* $\overset{\displaystyle C_6H_5NH-CH-CO}{\underset{\displaystyle CH_2-CO}{|}}{>}NC_6H_5$, die leichter lösliche (bei 204 bis 206° schmelzende Warzen) ist das *Dianilid der Phenylasparaginsäure* $\overset{\displaystyle C_6H_5-NH-CH-CO-NHC_6H_5}{\underset{\displaystyle CH_2-CO-NHC_6H_5}{|}}$, welches beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung in Anilin und *Phenylasparaginsäure* $C_6H_5-NH-CH(COOH)-CH_2COOH$ zerfällt.

bei 180° schmelzen; das *Silbersalz* bildet Flocken, die allmählich krystallinisch werden; durch Ammoniak wird es in Phtalimid und *Diphenylasparagin* COOH–$C_2H_3(NH_2)$–CO–$N(C_6H_5)_2$ (weiße gegen 230° unter Zersetzung schmelzende Wärzchen, die mit Säuren und Basen unbeständige Salze bilden) gespalten. Das andere Phtalyldiphenylasparagin krystallisirt in wasserfreien rhombischen Prismen vom Schmelzpunkt 203 bis 204°, giebt mit Ammoniak ein auch bei 100° beständiges *Ammoniaksalz* und ein *Silbersalz* in undeutlich krystallinischen Krusten und Warzen. Das oben erwähnte Asparageïn, von dem beigemischten Diphenylamin durch Krystallisation aus Aether und Alkohol befreit, bildet glänzende Nadeln und giebt mit alkoholischer Kalilösung ein violettes Salz, das durch Wasser zersetzt wird. Piutti versuchte, aus den isomeren Phtalyldiphenylasparaginen durch Erhitzen auf 200° isomere *Asparageïne* zu erhalten; mit Erfolg bisher nur aus dem bei 112° schmelzenden: das Product, mit Aether behandelt, hinterläßt die gesuchte Substanz als ein Pulver, aus dem durch Umkrystallisiren aus Alkohol seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 273 bis 274° gewonnen werden.

C. Böttinger (1) theilte Seine Erfahrungen über die *Acetylirung* der *Gallussäure* und des *Tannins* und deren Anwendung auf verschiedene Gerbmaterialien (*Dividivi*, *Algarrobilla*, *Vallonea* und *Knoppern*) mit. Es muß auf die Abhandlung verwiesen werden, da sich dieselbe auszüglich nicht wiedergeben läßt.

Derselbe (2) beschrieb eine *Digallussäure* $C_{14}H_{10}O_9 . 2H_2O$, welche wie folgt erhalten wird. Eine Mischung von 5 g Gallussäureäther, 20 g concentrirter Schwefelsäure und 4 g Brenztraubensäure (3) wird in einem Wasserbadtrockenschrank

(1) Ber. 1884, 1503. — (2) Ber. 1884, 1475. — (3) Statt des Gallussäureäthers kann auch Gallussäure, statt der Brenztraubensäure Glyoxylsäure angewendet werden, letztere dürfen aber, obwohl sie in das Product nicht selbst eintreten, nicht fortgelassen oder durch Eisessig ersetzt werden, weil alsdann nur resp. fast nur Rufigallussäure entsteht.

so lange (etwa $^1/_2$ Stunde) erwärmt, bis eine Probe der sich braunroth färbenden und schäumenden Flüssigkeit beim Eintragen in Wasser eine Trübung bewirkt, dann in kaltes Wasser gegossen, nach einigem Stehen filtrirt, die klare rothbraune Lösung mit Essigäther ausgeschüttelt und letzterer vorsichtig verdampft (bei längerem, 6 bis 8 Stunden währendem Erhitzen der Mischung wird ein in Wasser unlösliches Product erhalten). Die so dargestellte Digallussäure ist eine amorphe sehr hygroskopische Masse, sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig, Aceton und Acetanhydrid, unlöslich in Chloroform. Sie färbt die Haut, fällt Leimlösung, schmilzt schon unter 100°, verliert bei dieser Temperatur 1 Mol. $H_2O$, und wird bei 148° unter Verlust des zweiten Mol. $H_2O$ in Wasser unlöslich. Die wässerige Lösung der Substanz giebt mit Bleiacetat einen amorphen gelbgrauen, in Essigsäure löslichen Niederschlag, mit Silbernitrat keinen Niederschlag, aber beim Erwärmen oder Zusatz von Ammoniak Reduction. Eisenchlorid, vorsichtig zugesetzt, bewirkt Blaufärbung, dann blauschwarzen Niederschlag, im Ueberschuſs zugefügt dagegen Grünfärbung. Durch Salzsäure bei 200° wird Kohlensäure und eine schwarze Materie erzeugt. Brom wirkt nicht auf die wässerige Lösung, in Chloroform substituirend. Mit Essigsäureanhydrid entsteht ein krystallinisches *Pentaacetylderivat* $C_{14}H_5Ac_5O_9$. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird nicht Gallussäure zurückgebildet, weshalb die Verbindung nicht mit Tannin zu identificiren ist.

A. Guyard (1) hat nachgewiesen, daſs staub- und von Kohlensäure freie trockene Luft, längere Zeit durch eine $^1/_2$, 1, 2 oder 3 procentige *Gerbsäurelösung* geleitet, diese in keiner Weise verändert, daſs also die Annahme, die Gerbsäure werde durch Luftzutritt in Gallussäure umgewandelt, irrig ist. Diese Umwandlung ist vielmehr wahrscheinlich den in der Luft enthaltenen Keimen *(Fermenten)* zuzuschreiben. Bei Gegenwart von Alkali dagegen absorbirt eine Gerbsäurelösung ein großes Quantum Luftsauerstoff. Guyard weist noch darauf hin, daſs eine mit

(1) Bull. soc. chim. [2] 41, 336; Chem. News 50, 26.

Essigsäure angesäuerte Lösung von Bleiacetat sich vortrefflich zur Trennung von Gerbsäure und *Gallussäure* eignet, da gerbs. Blei in jener Lösung unlöslich, galluss. Blei vollkommen löslich ist.

C. Böttinger (1) machte mehrere Mittheilungen über *Rindengerbsäuren*. Durch Fällung der wässerigen Auszüge von Rinden oder Extractlösungen mit Brom werden gelbe bis braune Niederschläge erhalten, die aus den nachstehenden Materialien bereitet, den daneben gesetzten Procentgehalt an Brom besassen: *Eichenrinde* 28,4; *Hemlockrinde* 43,6; eine unbekannte Blätterart 44,9; *Quebrachaholz* 44,5; *Manglerinde* 42,15; *Mimosa* 49,36; *Chestnutoak* 50,48; *Terrajaponica* 53,2; *Fichtenrinde* 52,8. Die Niederschläge lösen sich in Alkohol und Eisessig, nicht in Aether, unter welchem sie aber zerfließen. Mit Salzsäure erhitzt, werden sie unter Abspaltung von Bromwasserstoff, Kohlensäure und eines grün brennendes Gases in schwarze Stoffe umgewandelt. Mit salzs. Hydroxylamin reagiren sie unter Bildung stickstoffhaltiger Substanzen, mit Acetanhydrid unter Bildung von Acetylderivaten, wobei jedoch die bromreicheren Bromwasserstoff verlieren. — Specieller beschrieben sind einige Derivate der Hemlock-, Fichtenrinden- und Terrajaponicagerbsäure. Der aus Hemlockgerbsäure durch Brom erhaltene Niederschlag ist *Tetrabromhemlockgerbsäure* $C_{20}H_{14}Br_4O_{10}$ (die Gerbsäure selbst also $C_{20}H_{18}O_{10}$), welche mit Essigsäureanhydrid die *Acetylverbindung* $C_{20}H_9Ac_5Br_4O_{10}$ liefert. Hemlockgerbsäurelösung mit Salzsäure oder Schwefelsäure längere Zeit erhitzt scheidet *Hemlockroth* $C_{20}H_{15}O_{8^1/_2}$ (sic!) aus. Gereinigt stellt dasselbe ein rothes Pulver dar, welches sich in Alkalien löst und durch Erhitzen mit Salzsäure unter Entwicklung von Chlormethyl und Kohlensäure in einen schwarzen Stoff übergeht, welcher bromirt werden kann. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid verwandelt es sich in eine hellgelbbraune *Acetylverbindung* $C_{20}H_{11^1/_2}Ac_{3^1/_2}O_{8^1/_2}$. Unter Chloroform bromirt liefert es zwei *Bromderivate*, ein in Aether

(1) Ber. 1884, 1041, 1123.

lösliches $C_{20}H_8Br_7O_{8^1/_2}$, ein darin unlösliches $C_{20}H_{10}Br_5O_{8^1/_2}$ (1). Die *Bromfichtengerbsäure* ist sehr zersetzlich, unmittelbar nach dem Trockenwerden besitzt sie die Formel $C_{21}H_{14}Br_6O_{10}$; sie liefert ein gelbgefärbtes *Acetylderivat*, dessen Formel einmal zu $C_{21}H_5Ac_5Br_5O_{10}$, ein andermal zu $C_{21}H_8Ac_5Br_5O_{10}$ angegeben wird (2). Durch Erhitzen der Fichtengerbsäure mit verdünnter Salzsäure entsteht ein braunes *Anhydrid (Fichtenroth)*, welches ein *Acetylderivat* $C_{21}H_{13^1/_2}Ac_{3^1/_2}O_{8^1/_2}$ liefert; durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure ein gelbgraubraunes mit dem Acetylderivat $C_{21}H_{12}Ac_3O_8$. Das erstere Anhydrid, unter Chloroform bromirt giebt ein *Bromfichtenroth* $C_{21}H_{12}Br_5O_{8^1/_2}$. Die *Gerbsäure* der *Terrajaponica* entspricht in Eigenschaften und Zusammensetzung der Fichtengerbsäure, doch ist das *Bromderivat* hellgelb. Durch Erhitzen mit mäfsig concentrirter Salzsäure auf 80° liefert die wässerige Lösung (!) dieser Gerbsäure einen braungelben Stoff, der ein *Acetylderivat* $C_{21}H_{14}Ac_4O_9$ erzeugt, dagegen mit concentrirter Salzsäure (immer die wässerige Lösung!) bei 100° einen braunen Stoff, der ein *Acetylderivat* $C_{21}H_{14}Ac_3O_8$ giebt. Durch Bromiren der Terrajaponicarothe werden drei verschiedene Bromderivate gewonnen u. s. w. — Die *Eichenrindegerbsäure* erscheint Böttinger (3) „jetzt als der Methyläther des Condensationsproductes des Acetessigaldehyds mit Tannin". Die weiteren allgemeinen Bemerkungen sind nicht verständlich.

C. Etti (4) stellt das verschiedene Verhalten der *Gallusgerbsäure* (Tannin) und der *Eichenrindengerbsäure* (5) einander gegenüber und folgert daraus, dafs weder beide Substanzen identisch sein können, noch auch *Tannin* ein Bestandtheil der Eichenrindengerbsäure sein könne, wie Böttinger (6) annimmt.

(1) Die Formeln mit halben Atomen dürfen nicht verdoppelt werden, weil es, wie Böttinger bemerkt, wichtig ist, dafs die bromirten „Rothe" sämmtlich eine ungerade Anzahl Bromatome enthalten. — (2) Keine entspricht also der Muttersubstanz. — (3) Vgl. JB. f. 1883, 1231. — (4) Ber. 1884, 1820. — (5) Die Eichenrindengerbsäure $C_{20}H_{20}O_9$ (Etti, JB. f. 1883, 1229) stammt, wie nun mitgetheilt wird, aus der Rinde der in Ungarn vorkommenden Weifseiche, *Quercus pubescens*. — (6) JB. f. 1883, 1231; dieser JB. im vorangehenden Artikel.

1) Tannin liefert mit verdünnter Schwefelsäure unter atmosphärischem Druck gekocht die theoretische Menge *Gallussäure*, Eichengerbsäure ein Anhydrid und bei höherem Druck verschiedene Anhydride (1). 2) Alkalien wirken ebenso, jedoch ist das Anhydrid ein anderes. 3) Tannin verändert sich selbst bei 200° nicht, Eichengerbsäure giebt schon bei 130 bis 140° das erste Anhydrid. 4) Tannin giebt Acetylderivate, die unverändertes Tannin erhalten, Eichengerbsäure wird durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid sogleich anhydrisirt, derartig, daſs Acetylderivate der unveränderten Eichengerbsäure gar nicht darstellbar sind. 5) Tannin wird durch wässeriges Ammoniak bei Luftabschluſs in *Gallamid* und saures galluss. Ammoniak verwandelt, Eichenrindengerbsäure dagegen nach dem Ansäuern in einen braunrothen amorphen Niederschlag. Nach Etti entspricht die Schiff'sche Formel (2) des Tannins $C_6H_2(OH)_3CO{-}OC_6H_2(OH)_2$ COOH am besten dem Verhalten desselben, während dem der Eichenrindengerbsäure die von Etti früher (3) dafür aufgestellte Formel.

C. Liebermann und G. Glock (4) machten eine Mittheilung über Derivate der *Anthrachinoncarbonsäure*. Die Säure wird am besten erhalten, indem man 1 Thl. aus Alkohol umkrystallisirtes *Methylanthrachinon* auf dem Wasserbade in der eben erforderlichen Menge Eisessig löst, dazu 1,5 Thle. Chromsäure, die zuvor zerflossen und mit etwas Eisessig verdünnt sind, giebt und 3 Stunden erwärmt. Die mit Wasser gefällte Masse wird mit verdünnter Schwefelsäure ausgekocht, dann durch Ammoniak von rückgebildetem Anthrachinon getrennt. Das *Chlorid* $C_{14}H_7O_2COCl$ wird durch Erwärmen der Säure mit einer etwas mehr als gleichen Menge Phosphorchlorid, Verjagen des Phosphoroxychlorids, Pulverisiren und Waschen mit Wasser gewonnen. Es krystallisirt aus Benzol in schwach gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 147°. In Ligroin ist es schwer löslich. Gegen Wasser ist es sehr beständig (nach 120 stündigem

(1) JB. f. 1880, 898; f. 1883, 1228. — (2) JB. f. 1872, 551. — (3) Ber. 1884, 1820. — (4) Ber. 1884, 888.

Stehen mit 100 Thln. Wasser waren nur 7,5 Proc. in Säure umgewandelt). Auch durch Kochen seiner Benzollösung mit Quecksilber- oder Silbercyanid oder Natrium wird es nicht verändert. Leichter wird das Chlorid durch Alkohol, selbst in der Kälte angegriffen; der so entstehende *Aethyläther* $C_{14}H_7O_2-CO_2C_2H_5$ krystallisirt in Nadeln, die bei 147° schmelzen. Das *Amid* $C_{14}H_7O_2CONH_2$ fällt als gelblich weifser Niederschlag beim Einleiten von Ammoniak in eine Benzollösung des Chlorids. Aus einer Mischung von Benzol und Eisessig krystallisirt es in Nadeln, die bei 280° noch nicht schmelzen. In Benzol und Alkohol ist es schwer löslich. Das Amid ist ebenfalls durch Beständigkeit ausgezeichnet. Durch Kochen mit Kalilauge wird es nur bei einiger Concentration der letzteren zersetzt; kalte Schwefelsäure löst es ohne Veränderung, da es durch Wasser wieder gefällt wird. Das analog dargestellte *Anilid* $C_{14}H_7O_2-CONHC_6H_5$ krystallisirt aus Xylol in kleinen, schwer löslichen Nadeln und schmilzt bei 258 bis 260°. Die Anthrachinoncarbonsäure bildet nur schwer Substitutionsproducte. Durch Brom wird sie bei 200° nicht angegriffen, in Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht löst sie sich unverändert. Dagegen entsteht durch Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht eine *Mononitroanthrachinoncarbonsäure* $C_{14}H_6(NO_2)O_2CO_2H$, die durch Lösen in überschüssigem verdünntem Alkali von unveränderter Carbonsäure getrennt wird. Sie krystallisirt aus Eisessig in Nädelchen, schmilzt über 300° und giebt, mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, einen violetten Farbstoff.

A. G. Cabella (1) hat *Phenylzimmtsäure-Methyläther* $C_{15}H_{11}O_2(CH_3)$ auf dem üblichen Wege (aus Phenylzimmtsäure, Methylalkohol und Chlorwasserstoff) dargestellt. Derselbe krystallisirt aus alkoholhaltigem Wasser in langen weifsen, fächerförmig vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 77 bis 78°. Brom wirkt auf eine Lösung desselben in Chloroform in der Kälte nicht ein, bei Wasserbadwärme unter Bildung des Dibromids

(1) Gazz. chim. ital. 14, 114.

$C_{15}H_{11}Br_2O_2(CH_3)$, welches durchsichtige sechsseitige Tafeln vom Schmelzpunkt 105 bis 108° darstellt.

Nach A. Valentini (1) bildet sich beim (sechsstündigen) Erhitzen von *Anisaldehyd* (80 g) mit *phenoxacets. (phenolglycols.) Natron* (100 g) und *Essigsäureanhydrid* (300 g) am Rückflufskühler auf 150 bis 160° ein Gemisch von *p-Oxymethyloxyphenylzimmtsäure* und *p-Oxymethylzimmtsäure* (2). Das Reactionsproduct wird eine halbe Stunde mit Wasser gekocht, das in der Ruhe abgeschiedene Oel in warmer Sodalösung gelöst, die Lösung durch Aether von unverändertem Anisaldehyd befreit und angesäuert. Der entstandene Niederschlag wird gewaschen, abgeprefst und wiederholt mit einer warmen Mischung von 3 Thln. Wasser und 1 Thl. Alkohol behandelt, wodurch *p-Oxymethylzimmtsäure* vom Schmelzpunkt 172° (3) in Lösung, während *p-Oxymethyloxyphenylzimmtsäure* $C_{16}H_{14}O_4 = OCH_3{-}C_6H_4{-}CH{=}C(OC_6H_5)COOH$ ungelöst bleibt. Letztere krystallisirt aus absolutem Alkohol in rechtwinkeligen bei 200° schmelzenden Täfelchen. Ihr *Methyläther* $C_{16}H_{13}O_4(CH_3)$, aus der Säure durch Methylalkohol und Chlorwasserstoff bereitet, krystallisirt aus verdünntem (1 : 1) Alkohol in glänzenden, bei 100° schmelzenden rechtwinkeligen Blättchen.

H. Schiff (4) fand, dafs *Orsellinsäure* und *Paraorsellinsäure* sich gegen Arsensäure und Phosphoroxychlorid abweichend von den bisher (5) untersuchten Oxysäuren verhalten. Beim Erwärmen mit Arsensäurelösung zersetzen sich beide Säuren in Orcin und Kohlensäure, bevor sie einer Condensation unterliegen. Gegen Phosphoroxychlorid verhalten sie sich verschieden. Orsellinsäure löst sich darin leicht, bei 60° beginnt eine Entwickelung von Salzsäure und die Lösung färbt sich erst braun, dann violett, grün, endlich blau und giebt mit Eiswasser einen blauen Niederschlag, der in Wasser und Alkohol ziemlich löslich

(1) Gazz. chim. ital. **14**, 147. — (2) Das Verhalten des Anisaldehyds ist also analog dem des Benzaldehyds (Oglialoro, JB. f. 1875, 875). — (3) Perkin, JB. f. 1877, 792. — (4) Gazz. chim. ital. **14**, 461. — (5) JB. f. 1882, 915; vgl. auch Gazz. chim. ital. **12**, 96.

ist. Die Lösungen besitzen eine intensive und schöne indigoblaue Farbe. Salzsäure oder Kochsalz fällt daraus die unveränderte Substanz, welche amorph und im trockenen Zustande dem Indigo ähnlich ist. Sie ist phosphorhaltig und entspricht der Formel $C_{10}H_9PO_6$ oder wahrscheinlicher $C_{40}H_{36}P_4O_{24}$, da die Orsellinsäure $C_8$ enthält. Schiff nennt sie *Phosphorsellinsäure*. Ihre *Alkalisalze* lösen sich in Wasser mit röthlich violetter Farbe, die *Schwermetallsalze* sind violette Niederschläge. Durch Kochen mit Acetanhydrid entsteht eine dunkelviolette *Acetylverbindung* $C_{40}H_{32}(C_2H_3O)_4P_4O_{24}$, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol. Wird eine alkoholische Lösung von Phosphorsellinsäure einige Stunden mit überschüssigem Anilin gekocht, so entstehen zwei *Anilide*, welche sich beim Ansäuern ausscheiden, ein in Alkohol mit Purpurfarbe lösliches $C_{40}H_{34}(C_6H_5NH)_2P_4O_{22}$ und in geringer Menge ein in Alkohol unlösliches, welches mindestens sechs Anilinreste zu enthalten scheint. Auf Paraorsellinsäure wirkt Phosphoroxychlorid erst bei 85° ein unter Bildung einer grünen Gelatine; durch Wasser entsteht eine grüne Verbindung, welche weniger Phosphor als die obige enthält und nicht die Charaktere eines Farbstoffs besitzt. Phosphortrichlorid giebt mit Orsellinsäure eine *farblose* phosphorhaltige Verbindung.

---

### Sulfosäuren der Fettreihe.

W. Spring und C. Winssinger (1) haben eine weitere Fortsetzung Ihrer (2) Untersuchungen über die Einwirkung des *Chlors* auf *Sulfoverbindungen* und organische *Oxysulfide* erscheinen lassen. Ausgehend von dem Vorsatz, darüber zu entscheiden, ob (analog der Kekulé'schen Anschauung der kettenförmigen Aneinanderreihung der Atome) das Chlor bei den höheren

(1) Belg. Acad. Bull. [3] 7, 9 bis 92; Ber. 1884, 537; Bull. soc. chim. [2] 41, 301. — (2) JB. f. 1881, 857 f; f. 1882, 990 ff.

Homologen die Wasserstoffe der längeren Kette (die also dem Einflufs der Sulfogruppe nicht mehr erheblich unterworfen wäre) leichter substituiren können als die der kürzeren Kette bei den niederen Homologen — oder ob (analog der Kolbe'schen Anschauung der Radicaltheorie) diese Substitution eine gleichförmige sei für höhere und niedere Homologe : fanden Sie zunächst, dafs es wesentlich die Zusammensetzung der Sulfogruppe ist, welche einen gröfseren oder geringeren Widerstand der Einwirkung des Chlors entgegen setzt. Schon Schwefel allein übt einen schützenden Einflufs auf die organischen Radicale aus; gröfser wird derselbe beim Eintritt der Gruppe SO und erheblich gröfser noch bei demjenigen von $SO_2$ (1). — Auf *Amylsulfosäure* wirkt das Chlor im diffusen Licht ebensowenig ein, wie auf die niederen Homologen, weder in der Wärme, noch in der Kälte; unter Einflufs dagegen des sommerlichen Sonnenlichts, welches noch mit einem Hohlspiegel verstärkt wurde, gelang es, *Monochloramylsulfosäure* $C_5H_{10}Cl{-}SO_3H$ neben Monochlorsulfosäure und Chlorverbindungen des Amyls zu erhalten; zum Unterschiede also von Aethyl- und Propylsulfosäure (2). Durch intensivere Einwirkung des Chlors bewirkt man die Austreibung der Sulfogruppe (3). Wurde die Amylsulfosäure mit Trichlorjod im Verhältnifs von 2 zu 3 der ersteren auf 130° in geschlossenen Röhren (höhere Temperatur bewirkt Explosion der Masse) zwei Stunden hindurch erhitzt, so entstand neben Chlorwasserstoffsäure die obige Monochloramylsulfosäure sowie *Trichlorpentan* $C_5H_9Cl_3$, *Tetrachlorpentan* $C_5H_8Cl_4$ und Monochlorsulfosäure. Bei der Abscheidung der Säuren durch die Baryumsalze erhielten Sie folgende *Molekülverbindungen* : $(C_5H_{10}ClSO_3, C_5H_{11}SO_3)Ba . H_2O$ und $(C_5H_{10}ClSO_3)_2Ba . (C_5H_{11}SO_3)_2Ba . BaCl_2 . 2H_2O$; von diesen wurde die erstere derart abgeschieden, dafs das mehrfach umkrystallisirte Rohproduct mit Silberoxyd vom Chlorbaryum befreit, das entstandene Barythydrat durch Kohlensäure entfernt und jene endlich aus wässerigem Alkohol unter dem

(1) Vgl. namentlich die Resultate im JB. f. 1882, 990 ff. — (2) Daselbst. — (3) Vgl. Kolbe, JB. f. 1858, 1283.

Exsiccator wiederholt umkrystallisirt wurde. Zugleich mit diesem Salze (ziemlich dicke, 2 bis 3 mm lange Lamellen) scheidet sich das zweite aus, das durch Auslesen (letzteres zeigt mikroskopische Kryställchen) von jenem getrennt werden kann. In der alkoholischen Mutterlauge fand sich noch das *monochloramylsulfos. Baryum* $(C_5H_{10}ClSO_3)_2Ba$. — Liefsen Sie das Trichlorjod im grofsen Ueberschufs auf die Amylsulfosäure einwirken (im Rohr, anfangs bei 100°, später 8 Stunden hindurch bei 150°), so erhielten Sie eine ganze Reihe von Zersetzungsproducten : *Dichlor-* und *Monochloramylsulfosäure*, viele Chlorverbindungen des Amylens, Hexachlor- und Tetrachlorkohlenstoff, neben Chlorsulfosäure und Chlorwasserstoffsäure. Hiernach verhält sich die Amylsulfosäure anders als die niederen Homologen, da diese (1) bei der Reaction mit Chlorjod Hexachlorkohlenstoff resp. sehr wenig Mono- und gar kein Dichlorderivat ergeben hatten. — Auf *Diamylsulfon* $(C_5H_{11})_2SO_2$, welches sie leicht durch Oxydation von Amyloxysulfid mit Chlor in Gegenwart von Wasser erhielten, scheint freies Chlor nicht direct zu reagiren. Am Sonnenlicht erfolgt damit zwar eine, aber bald aufhörende Einwirkung. Erhitzt man jedoch das Sulfon mit Trichlorjod, in Röhren auf 120 bis 130°, so erhält man : *Monochlordiamylsulfon* $C_5H_{10}Cl-SO_2-C_5H_{11}$, eine gegen 330° siedende, aus dem Rohproduct durch Destillation zu erhaltende schwere Flüssigkeit; ferner *Dichlordiamylsulfon* $(C_5H_{10}Cl)_2=SO_2$, eine sehr dicke, nicht ohne Zersetzung destillirende, gelbbraune flüssige Masse, die nicht zum Erstarren zu bringen ist und im Uebrigen nicht völlig rein gewonnen wurde. Ein Trichlorderivat des Diamylsulfons liefs sich nicht nachweisen, dagegen eine grofse Menge (noch nicht näher untersuchter) Tri- und Tetrachlorverbindungen des Amylens sowie Sulfurylchlorid. — *Amylsulfoxyd (Schwefelamyloxyd)* $(C_5H_{11})_2SO$ wird durch Chlor bei Gegenwart von Chlorwasser, womit es fortwährend durchzurühren ist, wesentlich in *Diamylsulfon* (s. oben) umgewandelt; daneben entstehen aber auch *Amylsulfochlorid*, *Monochloramylsulfosäure* sowie

(1) JB. f. 1881, 857 f. und f. 1882, 990 f.

die folgenden Körper : Amylsulfosäure, Valeriansäureanhydrid, Valeriansäure, Monochlorvaleriansäure, Valerylchlorid sowie ein Gemenge von *Trichlor-* und *Tetrachloramylen*. Von diesen wurde das Diamylsulfon und das Amylsulfochlorid in dem oberhalb 130° (im Vacuum) siedenden Antheile des in Wasser unlöslichen und unten sich absetzenden Reactionsproductes gewonnen, während das Valeriansäureanhydrid in den höher siedenden Fractionen sich vorfand. Die Entstehung dieses Körpers sowie des Valerylchlorids ist zurückzuführen auf diejenige von *Trichloramyl* $C_5H_9Cl_3$, welches sich mit Wasser zu dem Chlorid folgender Gleichung gemäfs umsetzen dürfte : $C_4H_9-CCl_3 + H_2O = C_4H_9COCl + 2HCl$; wonach sodann später die Reaction : $2C_4H_9COCl + H_2O = (C_4H_9CO)_2O + 2HCl$ eintreten würde. Valeriansäure, Monochloramylsulfosäure und Monochlorvaleriansäure liefsen sich in dem wässerigen Antheil des Reactionsproductes nachweisen. — Obschon dem Anscheine nach die obigen Thatsachen die Richtigkeit der Kekulé'schen Anschauungen beweisen könnten, da bei höheren Homologen der Sulfosäuren das Chlor leichter als bei den niederen den Wasserstoff des „Radicals" vertritt, so läfst sich doch dagegen einwenden, dafs das Chlor, anstatt, wie es hiernach sein müfste, die Wasserstoffe der äufsersten Kette zu substituiren, im Gegentheil sich nahe an die Sulfogruppe hinanschiebt. Denn das vorläufig so benannte *Monochlortaurin*, welches sich aus Aethylsulfosäure bildete (1), erwies sich nicht als dieses, sondern als ein *Isomeres* desselben, wonach man der entsprechenden *Monochloräthylsulfosäure* die Structurformel $CH_3-CHCl-SO_3H$ zu geben hätte. Die gewonnenen Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe sind zudem sämmtlich Homologe des Chloroforms ($C_2H_5-CCl_3$; $C_4H_9-CCl_3$ u. s. w.); es ist also auch in diesem Falle die Substitution in den gleichen Kohlenstoffrest, statt successive in die verschiedenen Reste erfolgt : eine Thatsache, womit weder die Kekulé'sche noch die Kolbe'sche Ansicht sich verträgt.

(1) JB. f. 1881, 857.

G. Mc Gowan (1) berichtete ausführlich über *Methylsulfosäure* (2) und deren Abkömmlinge. Das *Ammoniumsalz* der Säure, $CH_3SO_3NH_4$, krystallisirt in dünnen rhombischen Blättern. Letztere selbst erhielt Er durch Oxydation von *Rhodanmethyl* mit Salpetersäure von 1,25 spec. Gewicht und stellte Er direct aus dem rohen, von dem Ueberschuſs der Salpetersäure durch Verdampfen befreiten Producte durch Phosphorchlorid das *Methylsulfochlorid* $CH_3SO_2Cl$ (3) dar, dessen spec. Gewicht Er zu 1,51 fand. Auf dieses, in Aether gelöste, Chlorid wirkt trockenes Ammoniak ein unter Entstehung von *Methylsulfamid* $CH_3SO_2NH_2$, eine aus kochendem, Alkohol enthaltendem Benzol in langen, gestreiften und vielfach gekreuzten Prismen krystallisirende Verbindung. *Methylsulfanilid* $CH_3SO_2NHC_6H_5$, aus dem Chlorid durch tropfenweisen Zusatz von Anilin zu Methylsulfochlorid gewonnen und durch Eingieſsen der alkoholischen Lösung in Wasser sowie Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bildet groſse schöne, wahrscheinlich rhombische Blätter. — Die Einwirkung von Cyankalium auf Methylsulfochlorid hatte keinen Erfolg, ebensowenig der Versuch, das letztere oder die Methylsulfosäure zu chloriren. Zur Bereitung der *Trichlormethylsulfosäure* muſs man sich vielmehr nach Kolbe (4) des direct dargestellten *Trichlormethylsulfochlorids* (5) bedienen, welches durch Digestion mit Barythydrat in das Baryumsalz der Säure übergeht. Nach der Einwirkung giebt man Schwefelsäure im Ueberschuſs und danach Bleicarbonat hinzu, sowie endlich Schwefelwasserstoff zur Fällung des Blei's. Das Filtrat verdampft man auf dem Wasserbade zur Entfernung der Salzsäure. Aus dieser Sulfosäure stellte Er das *Eisensalz* (+ $5H_2O$; es verliert $2H_2O$ über Schwefelsäure) mittelst Eisenfeile dar, welches in hellgrünen gestreiften Prismen erscheint; sie läſst sich nicht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid in das

(1) J. pr. Chem. [2] **20**, 280; vorläufige Mittheilung, daselbst [2] **19**, 188. — (2) Kolbe, Ann. Chem. Pharm. **54**, 174 (1845). — (3) Vgl. Carius, Methylthionylchlorid, in der JB. f. 1860, 420 f. erwähnten Abhandlung. — (4) Ann. Chem. Pharm. **54**, 145 (1845). — (5) JB. f. 1869, 339.

oben genannte Trichlormethylsulfochlorid verwandeln, sondern dieses bereitet man aus Schwefelkohlenstoff nach Kolbe (1) mittelst Chlor und Salpetersäure derart, daſs letzteres inmitten des Gemisches aus Mangansuperoxyd und Salzsäure entwickelt wird (2). — *Dichloroxymethylsulfochlorid* $CCl_2OH-SO_2Cl$ erhielt Er (nicht rein) mittelst Chlorphosphor aus dem Kaliumsalz der von Loew (3) beschriebenen *Dichloroxymethylsulfinsäure* (dichloroxymethylschweflige Säure); aus ersterem bereitete Er ferner durch Hinzufügung von Anilin *Dichloroxymethylsulfoanilid* $CCl_2(OH)SO_2NH(C_6H_5)$, das in Wasser wenig löslich ist und sich aus Alkohol in groſsen rhomboëdrischen Krystallen absetzt. — Läſst man zu einer Lösung von *Trichlormethylsulfochlorid* (11 g) in Aether eine solche von Anilin (10 g) in Alkohol flieſsen und stellt das Ganze ein paar Stunden hin, so entsteht *Trichlormethylsulfoanilid* $CCl_3SO_2NH(C_6H_5)$, welches nach Abdestilliren des Aethers, Versetzen mit Wasser (2 Thln., nach dem abermaligen Hinstellen über Nacht), Abfiltriren einer rothbraunen theerartigen Substanz, Eindunsten des Filtrats und Auskrystallisirenlassen während ein paar Stunden bei niederer Temperatur gewonnen werden kann. Man reinigt die Krystalle durch Kochen in wässeriger Lösung mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus einem Gemisch von 2 Thln. Benzol und 1 Thl. absolutem Alkohol; sie bilden danach kleine breite Nadeln, die in letzterem sehr leicht, in Benzol so gut wie nicht löslich sind. — Wendet man bei der Einwirkung von Anilin auf Trichlormethylsulfochlorid lediglich Aether (6 Thle.) als Lösungsmittel an und zwar von dem ersteren einen kleinen Ueberschuſs (etwas mehr als 2 Aeq.), so bildet sich ein Doppelsalz eines *Sulfates* von *Anilin* und *Monochloranilin* $(C_6H_7N, C_6H_6ClN) . H_2SO_4$. Zur Operation läſst man über Nacht stehen, filtrirt von ausgeschiedenem salzs. Anilin ab, verdunstet die dunkelbraune Lösung im Vacuum über Schwefelsäure, behandelt das zurückbleibende theerartig-krystallinische Gemisch mit heiſsem Wasser auf dem

(1) Ann. Chem. Pharm. **54**, 145 (1845). — (2) Vgl. Loew, JB. f. 1869, 339 f. — (3) JB. f. 1868, 589.

Wasserbade (wodurch die Theermasse ungelöst bleibt) und verdampft das Filtrat, welches eine Krystallisation des Doppelsalzes (Warzen) neben einer von salzs. Anilin (Nadeln) liefert. Dieses Gemisch ist durch Umkrystallisiren aus 80- bis 90procentigem Alkohol zu trennen, woraus sich der neue Körper in feinen glänzenden Nadeln abscheidet, während das leichter lösliche Anilinsalz in der Mutterlauge verbleibt. — Die schon von Loew (1) untersuchte eigenthümliche Wirkung des Ammoniaks auf *Trichlormethylsulfochlorid*, welches daraus statt des Amids trichlormethylsulfins. Ammon bildet, konnte Er durchaus bestätigen, da unter den verschiedensten Bedingungen hierbei letzteres Salz entstand; auch *Methylamin* wirkt in ganz analoger Weise. — Mc Gowan bereitete ferner die schon von Kolbe (2) erhaltene *Dichlormethylsulfosäure* $CHCl_2$–$SO_3H$ durch Reduction von Trichlormethylsulfosäure mittelst Zink und führte dieselbe durch Phosphorpentachlorid (anfangs bei gewöhnlicher Temperatur, später auf dem Wasserbade) in *Dichlormethylsulfochlorid* $CHCl_2$–$SO_2Cl$ über, eine Flüssigkeit von scharfem Geruch und dem spec. Gewichte 1,71, deren Siedepunkt zwischen 170 und 180° liegt. Dasselbe läfst sich in Benzollösung durch trockenes Ammoniak zu *Dichlormethylsulfoamid* $CHCl_2$–$SO_2NH_2$ zersetzen; zu der entstehenden halbfesten Masse wird noch Alkohol und abermals Ammoniakgas bis zur Sättigung hinzugefügt, sodann mit einem heifsen Gemisch von Alkohol und Benzol ausgezogen und das hieraus beim Verdunsten sich abscheidende Oel aus dem gleichen Gemisch gereinigt. Dasselbe krystallisirt allmählich über Schwefelsäure in langen dünnen Prismen. Schweflige Säure verwandelt das Dichlormethylsulfochlorid in *Dichlormethylsulfinsäure* $CHCl_2$–$SO_2H$. Man operirt hierfür in alkoholischer Lösung, in welche man das Gas unter guter Kühlung einleitet, läfst das Product über Nacht stehen, vertreibt den Ueberschufs an schwefliger Säure auf dem Wasserbad, neutralisirt mit *Kali*carbonat und zieht das resultirende *Salz* mit 95procentigem Alkohol aus. Letzteres zeigt lange gekreuzte Prismen.

(1) JB. f. 1869, 341. — (2) Ann. Chem. Pharm. 54, 145 (1845).

A. P. N. Franchimont (1) beschrieb in weiterer Fortsetzung Seiner (2) Versuche über die *Nitramide* das symmetrische *Dimethylsulfamid* $SO_2[N(H, CH_3)]_2$. Er erhielt dasselbe unter lebhafter Reaction durch langsames Hinzufügen der berechneten Menge Sulfurylchlorid in wasserfreiem Aether zu einer ätherischen, gut gekühlten Lösung von Methylamin. Nach einigen Tagen, während welcher die Masse unter Abschlufs der Luftfeuchtigkeit hingestellt wurde, destillirt man den Aether ab, fügt zum Rückstand eine kleine Menge Wasser, welche ihn löst und schüttelt mit Aether aus. Dieser hinterläfst beim Verdunsten die neue Verbindung in rhombischen Prismen, die in Wasser sowie Alkohol leicht, fast nicht in Petroleumäther, etwas besser in Benzol löslich sind. Ihr Geschmack ist süfslich, der Schmelzpunkt liegt bie 78°; mit Chlorwasserstoff geht sie eine, aber nicht näher beschriebene Verbindung ein. Trägt man sie in 10 Thle. Salpetersäure ein, so entsteht daraus unter erheblicher Wärmeentbindung symmetrisches *Dinitrodimethylsulfamid* $SO_2[N(NO_2, CH_3)]_2$, das durch Eingiefsen des Nitrirungsproductes in Wasser und Umkrystallisiren des Präcipitats aus Benzol rein erhalten werden kann, und zwar in Form weifser harter glänzender Nadeln, die geruch- und geschmacklos sind sowie bei 90° schmelzen. Aus heifsem Wasser (worin es wenig löslich ist) fällt es in feinen Nadeln aus; Benzol und Chloroform lösen es reichlich, Petroleumäther löst weniger, warmer Alkohol ziemlich. — Als Nebenproduct entsteht bei der Bildung des Dimethylsulfamids wahrscheinlich das Chlorür $SO_2(Cl, NHCH_3)$, welches indefs nicht näher untersucht wurde. — Als Er auf *Tetramethylsulfamid* (3) Salpetersäure wirken liefs, erhielt er sonderbarer Weise *Mononitrodimethylamin* (4).

R. Hübner (5) beschrieb einige Abkömmlinge der *Isäthionsäure*. Rücksichtlich der Darstellung derselben untersuchte

(1) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **3**, 417. — (2) JB. f. 1883, 470 und 636; in welcher letzteren Abhandlung überall statt Salpetersäure zu setzen ist: wasserfreie Salpetersäure; ferner dieser JB. S. 501. — (3) JB. f. 1881, 405. — (4) JB. f. 1883, 636. — (5) Ann. Chem. **223**, 198 bis 235.

Er zunächst die sogenannte Wetherill'sche Flüssigkeit (1), die durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf wasserfreien Aether entsteht, und zwar die ätherische Schicht derselben; wobei sich herausstellte, dafs sie neben etwas Aethylschwefelsäure wesentlich aus neutralem *Schwefelsäure-Aethyläther* (83,7 Proc.), *Aethionsäure-Aethyläther* (12,3 Proc.) und *Methionsäure-Aethyläther* (4 Proc.) bestand. Hiernach ist anzunehmen, dafs bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Aethyläther zunächst nur Schwefelsäureäther entsteht, welcher sich dann allmählich unter Entstehung von Methion- und Aethionsäureäther zersetzt. Bringt man nunmehr zu diesem rohen (trocknen, neutralen) Schwefelsäure-Aethyläther, der sich in einem mit Schnee umgebenen Kolben befindet, von Neuem Schwefelsäureanhydrid (zu gleichen Thln.) und zwar unter fortwährendem Umrühren der Masse, so läfst sich aus dem derart entstehenden Product vortheilhaft Isäthionsäure gewinnen. Man operirt zu dem Ende von Haus aus derart, dafs man zu auf 0° abgekühltem Aethyläther etwas mehr als das gleiche Gewicht Schwefelsäureanhydrid leitet, unter fortwährendem Umrühren und zwar so lange, bis eine Probe mit Wasser eine am Boden des Gefäfses sich ansammelnde Oelschicht, d. h. keinen unveränderten Aether mehr abscheidet. Sodann giefst man in viel Wasser aus, sammelt den entstandenen Schwefelsäure-Aethyläther (spec. Gewicht = 1,2215) wäscht, trocknet und bringt ihn von Neuem mit Schwefelsäure zur Reaction; wonach endlich die nach folgender Gleichung sich bildende Aethionsäure durch Kochen mit Wasser in Isäthionsäure verwandelt wird : $SO_2(OC_2H_5)_2 + 3 SO_3 = SO_3H{-}OCH_2{-}CH_2SO_3H$ (Aethionsäure) $+ CH(SO_3H){=}CH(SO_3H)$ (Carbylsulfat). — Ferner stellte Er Salze der *Monochloräthansulfosäure*(Chloräthylschwefelsäure) $CH_2Cl{-}CH_2SO_2OH$ dar, welche selbst nicht im analysirbaren Zustande, sondern nur (aus dem Bleisalz) in Form eines in Wasser sehr leicht löslichen Krystallbreies erhalten wurde. Zur Bereitung ihrer Salze diente

(1) JB. f. 1847 und 1848, 692; siehe auch Erlenmeyer, JB. f. 1872, 801.

im Uebrigen das von Kolbe (1) erhaltene sogenannte *Chloräthylschwefelsäurechlorid*, besser *Monochloräthansulfochlorid* $CH_2Cl-CH_2SO_2Cl$, welches letztere dafür zunächst mit Wasser bis zur völligen Auflösung erwärmt und sodann durch die Carbonate der entsprechenden Metalle gesättigt wurde. Auf die Art entstanden: *monochloräthansulfos. Baryum* ($+ H_2O$), monokline Tafeln; *Bleisalz* ($+ 2H_2O$), säulenförmige Krystalle; *Kupfersalz* ($+ 3H_2O$), blafsblaue, monokline Tafeln; *Zinksalz* ($+ 4H_2O$), farblose, anscheinend monokline Tafeln, die an der Luft zerfliefsen; *Kaliumsalz* (wasserfrei), feine nadelförmige Krystalle, die an der Luft nicht feucht werden; *Magnesiumsalz* ($+ 4H_2O$), farblose, in Wasser leicht lösliche, an der Luft feucht werdende Krystalle; *Manganosalz* ($+ 4H_2O$), dem Magnesiumsalz durchaus gleichend; *Calciumsalz* ($+ 2H_2O$), farblose, leicht lösliche, an der Luft beständige Kryställchen. Das *Ammoniumsalz* (wasserfrei) erhielt Er aus dem Bleisalz nach Behandeln mit Schwefelwasserstoff durch Neutralisation mit Ammoniak und zwar in Form grofser farbloser, in Wasser leicht löslicher, monokliner Säulen; das *Natriumsalz* ($+ H_2O$) sowie das *Ferrosalz* ($+ 4H_2O$) aus dem Baryumsalz mittelst Natrium- resp. Ferrosulfat, von welchen jenes atlasglänzende, zerfliefsliche Täfelchen, dieses blafsgrüne kleine Krystalle vorstellt. — Läfst man auf Monochloräthansulfochlorid (1 Mol.) Natriumäthylat (3 Mol.) einwirken (am aufsteigenden Kühler unter Kochen) in alkoholischer Lösung, so erhält man *monoäthoxyläthansulfos. Natrium (ätherisäthions. Natrium)* $C_2H_5O-C_2H_4-SO_3Na$, welches aus der Rohmasse nach Neutralisation mit Salzsäure, die mit absolutem Alkohol verdünnt war, durch Erhitzen mit mehr Alkohol sowie heifses Abfiltriren gewonnen werden konnte. Aus dem Lösungsmittel krystallisirt der Körper in weifsen atlasglänzenden Schuppen resp. farblosen Blättchen, die bei 140° vollkommen beständig sind, sich sehr leicht in Wasser und leicht in siedendem Alkohol lösen. 37 Thle. des letzteren von 15° lösen 1 Thl. des Salzes. Die Bildungsgleichung

(1) JB. f. 1862, 485.

desselben ist die folgende : $CH_2Cl-CH_2SO_2Cl + 3\,C_2H_5ONa =$ $C_2H_5O-C_2H_4-SO_3Na + (C_2H_5)_2O + 2\,NaCl$. Dasselbe Salz bildet sich auch durch Einwirkung von Natriumalkoholat (1 Mol.) auf bei 150° getrocknetes chloräthansulfos. Natrium in alkoholischer Lösung unter Kochen. Bringt man das Sulfochlorid (1 Mol.) statt in alkoholischer in absolut-ätherischer Lösung mit völlig trockenem Alkoholat (2 Mol.) zusammen und erwärmt damit, allmählich zum Sieden, so entsteht *Monoäthoxyläthansulfosäure-Aethyläther* $C_2H_5O-C_2H_4-SO_2OC_2H_5$, welche Verbindung aus Aether sich (in nicht völlig reinem Zustande) in Form eines bräunlichen Oeles absetzte, das einen eigenthümlichen Geruch und das spec. Gewicht 1,168 bei 15° besaſs. Es läſst sich nicht ohne Zersetzung destilliren und in Folge dessen auch nicht völlig reinigen. — Bei dem Versuche, die freie Aethoxyläthansulfosäure (Aetherisäthionsäure) dadurch zu gewinnen, daſs Er auf das obige, bei 120° getrocknete Natriumsalz (5,6 g) Alkohol und concentrirte Schwefelsäure (7 g) bei gewöhnlicher Temperatur wirken lieſs (während 48 Stunden) erhielt Er *Aethoxyläthanmonoäthyldischwefelsäure* $C_2H_5O-C_2H_4-\overset{VI}{S}(=O,OH)$ $=O_2=\overset{VI}{S}(=O, OC_2H_5, OH)$. Diese (resp. ihre Salze) konnte aus der alkoholischen Lösung des Rohproductes derart dargestellt werden, daſs Er hiervon den Alkohol möglichst abdestillirte, den Rückstand mit Wasser aufnahm, zur Zersetzung etwa entstandener Aethylschwefelsäure kochte, mit Bleicarbonat neutralisirte und danach zur Trockne brachte, das neue Bleisalz mit möglichst wenig Wasser auszog, dasselbe mit Schwefelwasserstoff zersetzte und endlich aus der verbleibenden Lösung das *Baryumsalz* darstellte. Dieses, $C_8H_{14}S_2O_8Ba \cdot H_2O$, krystallisirt in farblosen, seideglänzenden Schuppen. Das (hieraus dargestellte?) *Ammoniumsalz* $C_6H_{14}S_2O_8(NH_4)_2$ ist sehr hygroskopisch; das *Bleisalz* (wasserfrei) bildet kurze Nadeln; am *Natriumsalz* (+ $H_2O$) konnte keine Krystallform beobachtet werden; das *Zinksalz* (+ 5 $H_2O$, aus dem Baryumsalz mit Zinksulfat) ist wie das Ammoniumsalz sehr hygroskopisch; das *Kupfersalz* (+ 4 $H_2O$, gleichfalls aus dem Baryumsalz) zeigt blaſsblaue

Schuppen. — Es gelingt übrigens, die freie *Monoäthoxyläthansulfosäure* $C_2H_5O-C_2H_4-SO_2OH$, wenn auch nicht völlig rein, dadurch zu erhalten, dafs man die aus ihrem Bleisalz abgeschiedene Aethoxyläthanmonoäthyldischwefelsäure nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade mit einer gröfseren Menge Wasser (500 Thle. auf 1,5 Thle. Säure) kocht, wodurch diese eine Zersetzung in Schwefelsäure, Alkohol und die Aethoxyläthansulfosäure erfährt. Die letztere ist später aus dem Bleisalz durch Schwefelsäure abzuscheiden, auf dem Wasserbade und endlich über Schwefelsäure zu trocknen, wonach sie einen Syrup vom spec. Gewicht 1,359 bei 21° vorstellt. Das direct erhaltene *Baryumsalz* (+ $H_2O$) krystallisirt in farblosen, rosettenförmig gruppirten Nadeln, die sehr leicht in Wasser löslich sind. Das *Bleisalz* zeigt wasserfreie farblose grofse dünne Tafeln, das *Kaliumsalz* nadel- und säulenförmige, an feuchter Luft beständige Krystalle; das *Zinksalz* (+ 6 $H_2O$), welches hygroskopisch ist, krystallisirt in kleinen farblosen Blättchen; das *Kupfersalz* (+ 6 $H_2O$, aus letzterem mittelst Cuprisulfat) in blafs grünblauen, nicht kygroskopischen Blättchen. Das *Natriumsalz* (+ $^1/_2$ $H_2O$) endlich, welches direct mittelst Natriumcarbonat sich erhalten liefs, erscheint in farblosen kleinen Säulen.

J. Langer (1) erhielt eine *isomere Thiophensulfosäure* (2) auf die Art, dafs Er *Dibromthiophen* (3) in die Sulfosäure verwandelte und diese sodann entbromte. Zu dem Ende wurde letzteres mit dem gleichen Vol. geschmolzener Pyroschwefelsäure versetzt, nach der Einwirkung einiger Minuten (wobei eine tiefrothe Färbung entsteht) das Ganze in Wasser gegossen, von einem Harz abfiltrirt und aus der Lösung das *Bleisalz* $[(C_4HSBr_2SO_3)_2Pb]_2 . 11\,H_2O$ bereitet, welches weifse glänzende, in heifsem Wasser ziemlich leicht lösliche Kryställchen bildet. Die Entbromung der Säure resp. ihres Natriumsalzes geschah sodann derart, dafs das Bleisalz mit Soda gefällt und die resultirende Lösung mit 5 procentigem Natriumamalgam allmählich versetzt wurde, wobei sich die Masse bedeutend erhitzt. Man

(1) Ber. 1884, 1566. — (2) JB. f. 1883, 1771. — (3) Daselbst, 1770.

trägt ein, bis dieselbe sich nicht mehr von Neuem erwärmt, giefst sodann vom Quecksilber ab, neutralisirt genau mit Salzsäure, dampft ein und erhält dadurch das Natriumsalz der Sulfosäure, welches aber von dem beigemengten Metallhalogenür nicht getrennt wurde. Er verwandelte vielmehr die rohe Sulfosäure mittelst Chlorphosphor in das Chlorid, befreite die entstandene Reactionsmasse durch gelindes Erwärmen zum Theil vom Phosphoroxychlorid, nahm mit Wasser auf und schüttelte mit Aether aus, welcher letztere den neuen Körper : *β-Thiophensulfochlorid* $C_4H_3S-SO_2Cl$ hinterliefs. Dieser zeigt zum Unterschiede von seinem flüssigen Isomeren (1) grofse farblose, bei 43° schmelzende Krystalle, die in Aether leicht, in Ligroin nicht löslich sind. Das hieraus durch festes kohlens. Ammon gewonnene *β-Thiophensulfamid* zeigt nach dem Umkrystallisiren aus Wasser (unter Zusatz von Thierkohle) glänzende, bei 148° schmelzende Täfelchen, die beim Erhitzen mit Isatin und Schwefelsäure wie die analogen Thiophenderivate eine tiefblaue Färbung geben. — Vermischt man das Dibromthiophen statt mit dem gleichen Vol. mit 4 Vol. Pyrochwefelsäure, so erhält man unter lebhafter Erwärmung eine grünblaue Flüssigkeit, die alsbald in einen Brei glänzender weifser Blättchen von *Dibromthiophendisulfosäureanhydrid* $C_4Br_2S{=}(SO_2)_2{=}O$ übergeht. Zur Reinigung des letzteren giefst man in Wasser, filtrirt ab, wäscht die Abscheidung mit kaltem Wasser, trocknet, löst in warmem Benzol und fällt mit Ligroin wieder aus. In diesem ist das reine Anhydrid wie in Wasser völlig unlöslich, in Alkohol und Benzol ist es leicht, in Aether etwas schwieriger löslich. Oberhalb 200° verflüssigt es sich unter Bräunung und Zersetzung. Kocht man es andauernd mit einem grofsen Ueberschufs von Barytwasser, so geht es allmählich in Lösung und läfst sich danach, resp. nach dem Ausfällen des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure, das neue Salz : *dibromthiophendisulfos. Baryum* $C_4SBr_2(SO_3)_2Ba \cdot H_2O$ in weifsen, atlasglänzenden Spiefsen gewinnen.

(1) JB. f. 1883, 1771.

### Sulfosäuren der aromatischen Reihe.

H. E. Armstrong und A. K. Miller (1) gaben eine allgemeine Methode an zur Darstellung von *aromatischen Kohlenwasserstoffen* durch Zersetzung ihrer *Sulfosäuren* (2). Die Methode besteht lediglich darin, daſs durch die Lösung der betreffenden Sulfosäure oder des sulfos. Salzes in Schwefelsäure während des Erhitzens ein Dampfstrom geleitet wird. Die Operation ist derart zu reguliren, daſs zunächst die Lösung mehr und mehr bis dem Punkte sich concentrirt, bei welchem der betreffende Kohlenwasserstoff überdestillirt resp. Zersetzung eintritt und sodann der Dampf ohne Condensation die Flüssigkeit durchstreichen kann. Um eine hohe Temperatur herzustellen, muſs eine ziemliche Menge Schwefelsäure verwendet werden und zwar allgemein gleiche Theile von dieser und dem Sulfonat; niemals wurde selbst bei einem so groſsen Ueberschuſs an Schwefelsäure die geringste Zersetzung der Kohlenwasserstoffe beobachtet und wurde ferner constatirt, daſs die Ausbeute fast theoretisch war. Für folgende Sulfosäuren lieſsen sich folgende Zersetzungstemperaturen (Temperaturen der beginnenden „Hydrolysis") beobachten : *Benzolsulfosäure* 175°, *p-Toluolsulfosäure* 150°, *m-*, *o-* und *p-Xylolsulfosäure* 120°, *Pseudocumolsulfosäure* 115°, *Mesitylensulfosäure* 100°, *Cymolsulfosäure* 130°, 1, 3, 5 *Tetramethylbenzolsulfosäure*, *m-Methylisopropylbenzolsulfosäure* und 1, 2, 4 *Dimethyläthylbenzolsulfosäure* 120°. Es scheint mithin, daſs durch Anwendung der entsprechenden Temperaturen zugleich eine Scheidung der *Kohlenwasserstoffe* aus den gemischten Sulfosäuren möglich wäre. — In verschlossenen Röhren werden die letzteren nicht bei der gleichen, oben für die freie Destillation angegebenen, sondern erst bei einer höheren Temperatur zersetzt.

R. Otto (3) hat in Gemeinschaft mit H. Damköhler seine (4) Untersuchungen über die *Alkyldisulfone* resp. *Alkyl-*

(1) Chem. Soc. J. 45, 148, 153. — (2) Vgl. JB. f. 1883, 544 f. — (3) J. pr. Chem. [2] 30, 171 bis 208; 321 bis 366. — (4) JB. f. 1880, 934 ff.; f. 1882, 998 ff.

*disulfoxyde* weiter ausgedehnt sowie ausführlich veröffentlicht. Für die Darstellung des (bei 179,5 bis 180° schmelzenden) *Aethylendiphenylsulfons* $C_2H_4(SO_2C_6H_5)_2$ erhitzt man 100 Thle. (2 Mol.) *benzolsulfins*. Natrium (1) mit 58 Thln. Aethylenbromür in der zur Lösung hinreichenden Menge verdünnten Alkohols am Rückflusskühler bis etwa zum Sieden der Masse während 8 bis 10 Stunden, wobei der neue Körper sich in glänzenden Nadeln abscheidet. Diese werden mit Wasser gewaschen und einmal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. In saurer Lösung wird dieses Sulfon durch nascirenden Wasserstoff nicht verändert, erwärmt man es aber (30 g) unter zeitweiligem Hinzufügen von Natriumamalgam vier Tage hindurch gelinde am Rückflusskühler, so spaltet es sich in Benzolsulfinsäure und Alkohol: $C_2H_4(SO_2C_6H_5)_2 + 2NaOH + H_2 = 2C_6H_5SO_2Na + C_2H_6O + H_2O$; später, nach längerer Einwirkung des Amalgams (während acht Tage in alkoholischer Lösung) entsteht durch fortgesetzte Reduction der Benzolsulfinsäure *Benzolsulfhydrat*. Leitet man durch das auf seinen Schmelzpunkt erhitzte Aethylendiphenylsulfon (am besten im directen Sonnenlicht) einen Strom trocknen Chlors, so wird der Schwefel desselben als Sulfurylchlorid abgespalten und es bilden sich außerdem Chlorsubstitutionsproducte des Benzols, unter welchen wesentlich *Dichlorbenzolhexachlorid* (2) nachgewiesen werden konnte. Durch Erhitzen des Sulfons mit Phosphorpentachlorid zu gleichen Mol. auf 180° (im Rohr während 20 Stunden) liefs sich ein Product erhalten, in welchem Benzolsulfosäure nachgewiesen werden konnte. — Wird zu Aethylendiphenylsulfon (50 g), das unter Wasser (300 g) auf dem Wasserbade erwärmt wurde, allmählich eine 33procentige Kalilauge (35 ccm) bis zur völligen Lösung des ersteren hinzugegeben und sodann das Ganze noch einige Zeit hindurch erwärmt, so entsteht neben benzolsulfins. Kalium *Phenylsulfonäthylalkohol (Oxyäthylphenylsulfon, Aethylenphenylsulfonhydrin)* $C_6H_5-SO_2-C_2H_4OH$. Zur Darstellung des letzteren schüttelt

(1) Ueber Benzolsulfinsäure siehe Schiller und Otto, JB. f. 1876, 625 f. — (2) JB. f. 1868, 356.

man das Rohproduct mit Aether aus, destillirt diesen vom Auszuge ab und trocknet über Schwefelsäure, wonach man die neue Verbindung in Gestalt eines dicken, farb- und geruchlosen Oeles erhält, das eine neutrale Reaction und einen intensiv bitteren Geschmack zeigt. Seine Bildungsgleichung ist die folgende : $C_2H_4(SO_2C_6H_5)_2 + KOH = C_6H_5{-}SO_2{-}C_2H_4OH + C_6H_5SO_2K$. (Dieselbe wird auch mittelst Barythydrats statt Kali realisirt). Zur Aufklärung der *Constitution* dieses Phenylsulfonäthylalkohols versuchten Sie denselben durch *Synthese* aus *Aethylenchlorhydrin* mittelst *Benzolsulfinsäure* (dem Natriumsalz) zu erhalten, was Ihnen in der That gelang. Zu dem Ende wurden 25 g (1 Mol.) benzolsulfins. Natrium in einer möglichst geringen Menge Wasser gelöst und nunmehr mit 12,3 g (1 Mol.) Aethylenchlorhydrin im Rohr 4 Stunden hindurch auf 120° erhitzt. Das neben Chlornatrium resultirende Oel ist in Aether aufzunehmen und durch Digestion (in ätherischer Lösung) mit Thierkohle zu reinigen; danach zeigt es genau die Eigenschaften des Phenylsulfonäthylalkohols. Der aus diesem mittelst Acetylchlorid (anfangs bei gewöhnlicher Temperatur, später unter Erwärmen auf dem Wasserbade) bereitete *Essigsäure-Phenylsulfonäthyläther* $C_2H_4(SO_2C_6H_5, OC_2H_3O)$ stellt eine syrupdicke farblose, neutral reagirende und bitter schmeckende Flüssigkeit vor, die bei — 12° nicht erstarrt. *Benzoësäure-Phenylsulfonäthyläther* $C_2H_4(SO_2C_6H_5, OC_7H_5O)$ wird entsprechend dem Essigäther mit Hülfe von Benzoylchlorid dargestellt (direct unter Erwärmen) und in Form einer krystallinischen Masse gewonnen, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol (resp. vorangehendem Waschen mit Sodalauge und Wasser) in seideglänzenden weifsen Nadeln erscheint, welche letztere bei 124 bis 125° schmelzen, in siedendem Alkohol wie Chloroform leicht, in Aether schwerer, in warmem Wasser sehr schwer und in kaltem nicht löslich sind. Durch concentrirte Schwefelsäure (gleiche Theile) wird der Phenylsulfonäthylalkohol in *Phenylsulfonäthylschwefelsäure* $C_6H_5SO_2{-}C_2H_4O{-}SO_2OH$ verwandelt. Zur Darstellung erhitzt man nach dem Mischen etwa 18 Stunden hindurch auf dem Wasserbade, giefst in Wasser, trennt von dem ausfallenden krystallinischen,

unten näher zu besprechenden *Phenylsulfonäthyläther* und bereitet aus der in Lösung befindlichen Sulfosäure das *Baryumsalz* $(C_6H_5SO_2C_2H_4OSO_3)_2Ba \cdot 3^1/_2 H_2O$ (glasglänzende, in Wasser leicht lösliche, luftbeständige Nadeln oder Säulen). Dieses ist ein sowohl im trockenen als auch aufgelöstem Zustande sehr zersetzliches Salz, da es beim Kochen mit Wasser wie beim Erhitzen für sich auf 100° in Schwefelsäure und Phenylsulfonäthylalkohol zerfällt. — Zink und Salzsäure greift den Phenylsulfonäthylalkohol nicht an; durch Natriumamalgam wird er jedoch in Aethylalkohol und Benzolsulfinsäure (resp. Benzolsulfhydrat, siehe oben) gespalten. — *Phenylsulfonäthylchlorid* $C_2H_4(SO_2C_6H_5, Cl)$ bildet sich durch Mischen von Phenylsulfonäthylalkohol mit Phosphorpentachlorid (gleiche Mol.) bei gewöhnlicher Temperatur. Von dem Product wird das Phosphoroxychlorid abdestillirt, der Rückstand mit Wasser gewaschen und aus heifsem Benzol umkrystallisirt, wodurch das Sulfochlorid in glänzenden sechsseitigen, bei 55 bis 56° schmelzenden Tafeln ausfällt, die sich in siedendem Benzol und Alkohol leicht, in heifsem Wasser wenig lösen. Der gleiche Körper entsteht auch durch Erhitzen von Phenylsulfonäthylalkohol mit 40 procentiger Salzsäure während 6 Stunden auf 150°; Zink und Salzsäure verändern ihn nicht, Natriumamalgam zersetzt ihn zu Benzolsulfinsäure und Aethylalkohol. Erhitzt man ihn in alkoholischer Lösung mit einer äquivalenten Menge benzolsulfins. Natrium, so wird das oben besprochene *Aethylendiphenylsulfon* regenerirt. In ganz analoger Art läfst sich durch Erhitzen von *p-toluolsulfins. Natrium* mit dem Phenylsulfonäthylchlorid *Aethylenphenyl-p-tolylsulfon* erhalten. Die Abscheidung desselben geschieht in der oben für diejenige des Aethylendiphenylsulfons angegebenen Weise; es zeigt kleine weifse glänzende, bei 162° schmelzende Nadeln, die in siedendem Alkohol leicht löslich sind. — Der oben schon erwähnte *Phenylsulfonäthyläther (Diphenylsulfonäthyläther)* $C_2H_4(SO_2C_6H_5)-O-C_2H_4(SO_2C_6H_5)$ läfst sich auf verschiedene Weise gewinnen; z. B. derart, dafs man eine Lösung von Phenylsulfonäthylchlorid (6 g) in Benzol 17 Stunden hindurch mit trocknem Silberoxyd (10 g) erhitzt. Aus dem Roh-

product wird der neue Körper durch Verdunsten des Filtrats und Umkrystallisiren der erhaltenen Krystalle aus verdünntem Alkohol abgeschieden resp. gereinigt. Er schmilzt sodann bei 69 bis 70°, löst sich in Wasser, selbst siedendem, kaum, sehr wenig in Aether, reichlicher in siedendem Benzol und Alkohol, aus welchen letzteren er sich in kleinen weißen glänzenden Nadeln oder auch ansehnlichen weißen resp. gelblichen harten Prismen abscheidet, die bitter schmecken. Dieselben sind nach einer krystallographischen Untersuchung von S. Wleugel monosymmetrisch; $a : b : c = 1{,}1388 : 1 : 0{,}4292$; $\beta = 87°10'$. Gewöhnliche Flächen : $p = (110) \infty P$, $m = 230 \infty P\,{}^3/_2$, $d = (101) P\infty$; seltener und untergeordnet $o = (111) + P$, $r = (10\bar{1}) + P\infty$, $n = (210) \infty P 2$, $b = (010) \infty P \infty$. Beobachtete Winkel: $m : m = 119°15'$; $d : m = 78°33'$; $d : r = 41°16'$. Die Krystalle besitzen keine deutliche Spaltbarkeit; die optische Axenebene steht senkrecht zur Symmetrieebene. Dieser *Phenylsulfonäthyläther* bildet sich auch durch Vermischen von 558 Thln. (3 Mol.) *Phenylsulfonäthylalkohol* mit 138 Thln. Phosphortrichlorid (1 Mol.) und danach Erwärmen auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der Entbindung von Salzsäure. Man gießt, wie üblich, in Wasser und schüttelt mit Aether aus. Reichlicher wird die Ausbeute, wenn man einen großen Ueberschuß an Phosphorchlorür (2 Thle. auf 1 Thl. des Phenylsulfonäthylalkohols) anwendet, wobei dann später das überschüssige letztere zunächst abzudestilliren ist. Auch andere wasserentziehende Mittel (concentrirte Schwefelsäure — siehe oben — sowie Phosphorpentoxyd) vermögen den neuen Aether aus dem Phenylsulfonäthylalkohol zu bereiten; er entsteht ferner durch Einwirkung von Kali auf das *Aethylendiphenylsulfon* (siehe oben) als Nebenproduct, welches einmal bei einem größeren Versuchsobject constatirt wurde. Wendet man das Kali in erheblichem Ueberschuß und in sehr concentrirter Lösung (45 g in 33 ccm Wasser auf 30 g Sulfon) bei dieser Zersetzung an, unter Erwärmen im Dampfbade während 5 Stunden, so verläuft der Proceß wesentlich anders und es bildet sich als wesentliches Product ein *Phenylsulfonäthyläther*, der mit dem obigen als

*polymer* zu betrachten ist. Zur Gewinnung desselben verdünnt man nach der Einwirkung mit Wasser, entfernt das sich ausscheidende Harz, schüttelt die Lösung mit Aether aus und verdunstet diesen vom Auszuge. Man erhält danach eine feste Substanz, die durch mehrfaches Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle zu reinigen ist. Sie erscheint sodann in weifsen Blättchen oder glasglänzenden Tafeln, die kaum in kaltem, reichlich in heifsem Wasser, besser noch in siedendem Alkohol sowie (etwas weniger gut) in Aether löslich sind und bei 87,5 bis 88,5° schmelzen. Die Verbindung läfst sich nicht ohne Zersetzung vergasen; die von P. Groth ausgeführte krystallographische Bestimmung derselben ergab: Krystallsystem monoklin mit den Flächen 0 P (001), ∞ P (110) und ∞ P ∞ (100); Winkel: (1$\bar{1}$0) : (110) = 80°11′, (110) : (001) = 76°29′. Die meisten Krystalle sind Zwillinge nach (001). Die optischen Axen treten auf (001) parallel der Symmetrieebene aus. Zum Unterschied von dem normalen Phenylsulfonäthyläther (welcher damit Amine erzeugt; siehe unten) verhält sich der in Rede stehende polymere gegen wässeriges Ammoniak völlig indifferent; jener wird ferner durch Erwärmen in einer mit schwefliger Säure entfärbten Fuchsinlösung nicht verändert, während dieser (der polymere) dabei die letztere deutlich röthlich färbt. — Läfst man wässeriges 10 procentiges Ammoniak (300 ccm) auf *Aethylendiphenylsulfon* (30 g) einige Stunden im Wasserbade einwirken (in einem Kolben, dessen Ableitungsrohr einige Zoll unter Quecksilber tauchte), so entsteht neben Benzolsulfinsäure *Diphenylsulfonäthylamin* $C_2H_4(SO_2C_6H_5)$-NH-$C_2H_4$ $(SO_2C_6H_5)$ in Form eines gelben Oels, das beim Erkalten der Masse erstarrt und auch zum Theil in der obenstehenden Flüssigkeit sich befindet, aus welchem es durch Benzol ausgeschüttelt werden kann. Man reinigt es durch zweimaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol (Tafeln) oder aus Benzol (glasglänzende, zu Rosetten angeordnete Nadeln), wonach es bei 77 bis 78° schmilzt. In kaltem Wasser ist die Verbindung kaum, reichlicher in heifsem Wasser sowie in Aether, sehr leicht in siedendem Benzol und Alkohol löslich. Nach der krystallographischen

Untersuchung von P. Groth sind ihre Krystalle triklin, nach 0 P (001) tafelförmig ausgebildet von monoklinem Habitus. Beobachtete Formen : 0 P (001), ∞'P ($1\bar{1}0$), ∞P' (110), ,P ($1\bar{1}\bar{1}$), m P ($11\bar{h}$) (m wahrscheinlich gleich 1). Winkel ($1\bar{1}0$) : (110) = 79°21', ($1\bar{1}0$) : (001) = 53°38', (110) : (001) = 65°57'. Obschon das in Rede stehende Amin keine starke Base ist, so konnten doch einige Salze davon bereitet werden. Das *chlorwasserstoffs. Salz* $(C_2H_4SO_2C_6H_5)_2NH . HCl$ erscheint nach dem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser in weifsen zarten seideglänzenden Nadeln, die in kaltem Wasser wenig sowie auch (leicht) in heifsem Alkohol löslich sind und bei 192 bis 193° schmelzen. Das *Platinsalz* $[(C_2H_4SO_2C_6H_5)_2NH . HCl]_2 . PtCl_4$, aus alkoholischer Lösung des Chlorhydrats bereitet, zeigt aus Alkohol abgeschieden rothgelbe glänzende Blättchen resp. gröfsere orangegelbe Krystalle. Das *Goldsalz* (goldgelbe Nadeln) sowie das *Nitrat* (weifse seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 189 bis 190°) wurden nicht analysirt. — Die gleiche Base bildet sich auch durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak sowohl auf *Phenylsulfonäthylchlorid*, als auch *Phenylsulfonäthylalkohol* sowie *Phenylsulfonäthyläther*, zweckmäfsig durch Erhitzen im Rohr auf 110 bis 120°; erhitzt man dieses Diphenylsulfonäthylamin in alkoholischer Lösung mit Methyljodid (2 Mol.) im Rohr während 4 Stunden auf 115°, so erhält man *Diphenylsulfonäthylmonomethylamin*. Vom Rohproduct wird der Alkohol und unverändertes Jodmethyl abdestillirt, das zurückbleibende zähflüssige braunrothe Oel in alkoholischer Lösung mit Silberoxyd auf dem Wasserbade erwärmt, das entstandene Jodsilber nebst überschüssigem Silberoxyd sowie später der Alkohol entfernt und auf die Weise ein gelbes, nicht krystallisirendes Oel gewonnen, das ins *salzs. Salz* $(C_2H_4SO_2C_6H_5)_2NCH_3 . HCl$ übergeführt wurde. Dieses bildet quadratische Tafeln oder zu Büscheln vereinigte kurze Nadeln, die sich leicht in Alkohol, wenig in kaltem Wasser lösen und bei 220 bis 221° unter Zersetzung schmelzen. — Gegen *Aethylamin* verhält sich *Aethylendiphenylsulfon* nicht analog der Einwirkung von Ammoniak; es entsteht kein Diphenylaminderivat, sondern neben Benzolsulfinsäure *Phenylsulfonäthyl-*

*äthylamin* $C_6H_5SO_2-C_2H_4-NHC_2H_5$. Zur Darstellung desselben werden 15 g Sulfon in 100 ccm Wasser mit der mehr als 2 Mol. entsprechenden Menge Aethylamin im Rohr auf ca. 80° erhitzt; danach wird das Product vom Ueberschufs des Aethylamins durch Destillation befreit, der Rückstand mit Aether geschüttelt, dieser verdunstet und das resultirende Oel (von ammoniakalischem und zugleich fischartigem Geruch sowie kratzend bitterem Geschmack, welches über Schwefelsäure nicht erstarrt) ins *salzs. Salz* $C_6H_5SO_2-C_2H_4-NHC_2H_5 . HCl$ verwandelt. Dasselbe krystallisirt aus seiner Lösung in absolutem Alkohol in büschelförmig vereinigten, seideglänzenden Nadeln, die leichter als in letzterem in Wasser löslich sind und bei 130° schmelzen. Die Bildungsgleichung ist die folgende: $C_2H_4(SO_2C_6H_5)_2 + 2\,C_2H_5NH_2 = C_6H_5SO_2-C_2H_4-NHC_2H_5 + C_6H_5SO_2H . C_2H_5NH_2$; wonach also die Benzolsulfinsäure als Aethylaminsalz austritt. — Oxydirt man den oben beschriebenen *Phenylsulfonäthylalkohol* derart mit Chromsäure, dafs man ihn mit dem dreifachen Volum verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) vermischt und der Mischung unter gelindem Erwärmen so lange Kaliumdichromat hinzufügt, bis dieselbe auch nach geraumer Zeit noch bräunlich gefärbt bleibt — so bildet sich *Phenylsulfonessigsäure (Phenylsulfonacetsäure)* (1). Zur Gewinnung derselben schüttelt man das Oxydationsproduct mit Aether aus, verdunstet diesen und krystallisirt aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle um. Gegen Zink und Schwefelsäure ist sie beständig. Natriumamalgam spaltet sie in Essigsäure und Benzolsulfinsäure. Von ihren Salzen wurden aufser den beschriebenen (1) noch das *Baryumsalz* $(C_6H_5SO_2-CH_2COO)_2Ba . 2\,H_2O$ dargestellt, welches aus heifsem Wasser, worin es reichlich löslich ist, in glasglänzenden glatten Nadeln krystallisirt. Das schon bekannte *Kupfersalz* $(+ 2\,H_2O)$ zeigt nach P. Groth trikline, kurz prismatische Krystalle. Beobachtete Flächen: 0 P (001), $\infty\bar{P}\infty$ (100), $\infty\breve{P}\infty$ (010), $\infty{}'P$ ($\bar{1}$10), $\infty P'$ (110) und $,\bar{P},\infty$ (10$\bar{1}$). Winkel: (110) : (010) = 75°44′, (1$\bar{1}$0) : (110) = 73°43′, (110) : (100) =

(1) JB. f. 1875, 515.

31°38′, (100) : (001) = 64°59′, (001) : $(\bar{1}01)$ = 61°3′, (110) : (001) = 80°30′, (110) : $(\bar{1}01)$ = 132°27′, $(\bar{1}10)$ : (001) = 56°47′, $(\bar{1}10)$ : $(\bar{1}01)$ = 102°10′. Das Salz ist stark pleochroitisch in gelben, grünen und blauen Tönen. *Phenylsulfonessigsäure-Aethyläther* $C_6H_5SO_2$–$CH_2$—$COOC_2H_5$ kann nicht nur aus der Phenylsulfonessigsäure, sondern auch direct aus *benzolsulfins. Natrium* mittelst *Monochloressigsäure-Aethyläther* dargestellt werden; für die Darstellung aus ersterer behandelt man, wie üblich, ihre alkoholische Lösung mit Salzsäure, während man bei der Reaction mittelst benzolsulfins. Natrium die Ingredienzen (gleiche Mol.) in Alkohol einige Stunden hindurch am Rückflufskühler erhitzt. Der Aether scheidet sich sodann nach Abdestilliren des Alkohols und Eingiefsen des Rückstandes in Wasser ab, wonach man ihn wäscht und aus Alkohol umkrystallisirt. Er erscheint in langen wasserhellen glasglänzenden Nadeln oder Säulen, die auch in heifsem Wasser etwas löslich sind und bei 41 bis 42° schmelzen. Nach P. Groth sind dieselben anscheinend triklin, ohne Endflächen. Winkel : $(1\bar{1}0)$ : (110) = 68°20′, (110) : (100) = 29°5,5′, (100) : (010) = 74°1,5′. Auf $(\bar{1}10)$ und (110) tritt je eine optische Axe aus. Erwärmt man den in Rede stehenden Aether mit wässerigem Ammoniak in einem geschlossenen Gefäfse gelinde, so bildet sich *Phenylsulfonessigsäureamid* $C_6H_5$ $SO_2$–$CH_2$–$CONH_2$, eine aus heifsem Wasser umkrystallisirbare Verbindung, welche daraus in wawellitartig gruppirten, bei 153° schmelzenden Nadeln ausfällt. Durch Kochen mit gefälltem Quecksilberoxyd geht das Amid (in wässeriger Lösung) in die *Quecksilberverbindung* $(C_6H_5SO_2$–$CH_2$–$CONH)_2Hg$ über, die in weifsen schweren, bei 213 bis 215° unter Zersetzung schmelzenden Krystallen sich darstellen. — Als Sie auf *Phenylsulfonäthylchlorid*, behufs Darstellung der dem Phenylsulfonäthylalkohol entsprechenden Schwefelverbindung, Kaliumsulfhydrat wirken liefsen, entstand eine solche nicht, hingegen unter Entbindung von Schwefelwasserstoff *Diphenylsulfonäthylsulfid* $(C_6H_5$–$SO_2$–$C_2H_4)_2S$, gemäfs der Gleichung $2\,C_6H_5SO_2$–$C_2H_4Cl + 2\,KSH = 2\,KCl + H_2S + (C_6H_5SO_2C_2H_4)_2S$. Die Bereitung dieses Sulfids geschah mittelst gelinden Erwärmens der betreffenden Ingre-

dienzen, wonach die Masse alsbald krystallinisch erstarrte, welche sodann mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Der nunmehr reine Körper zeigte kleine seideglänzende Nadeln, die bei 123 bis 124° schmolzen und kaum in Wasser löslich waren. — Durch Cyankalium in der Wärme des Wasserbades wird *Aethylendiphenylsulfon* in benzylsulfons. Salz und Aethylencyanür zerlegt; durch Oxydation mit Permanganat findet eine complicirte Zersetzung statt, unter Auftreten von Benzolsulfosäure neben Oxalsäure, Schwefelsäure und Kohlensäure; die Einwirkung von *Sulfurylchlorid* führt ebenfalls nicht zu glatten Resultaten, da je nach den angewendeten Mengenverhältnissen die folgende Monosulfosäure oder ein Gemenge von dieser mit (nicht näher untersuchten) Disulfosäuren entstand. Letztere: *Aethylendiphenylsulfonsulfosäure* $C_6H_5SO_2-C_2H_4-SO_2$ $C_6H_4SO_3H$ wurde in Form ihres *Barymsalzes* ($+ 3^1/_2 H_2O$) auf folgende Weise gewonnen. 10 g Aethylendiphenylsulfon wurden mit 4,5 g Sulfurylchlorid am Rückflußkühler $1^1/_2$ Stunden lang auf 170° erhitzt, wonach der wässerige Auszug der Masse zur Trockne gebracht, ein wenig (zur Austreibung von Salzsäure) erwärmt und mit Baryumcarbonat gesättigt wurde. Das neue Salz erschien sodann in kleinen weißen, in Wasser schwer löslichen Krystallen. — *Aethylendi-p-tolylsulfon* $C_2H_4(C_7H_7SO_2)_2$ ist schon kurz erwähnt worden (1); seine Darstellung geschieht mittelst *p-toluolsulfins. Natrium* (2), das in alkoholischer Flüssigkeit mit Aethylenbromür zusammengebracht wird. Das Sulfon bildet feine weiße glasglänzende Nadeln oder atlasglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 200 bis 201°, welche in Alkohol, Benzol und Eisessig löslich sind. Es wird wie das Aethylendiphenylsulfon (s. oben) durch Zink und Salzsäure nicht verändert, während Natriumamalgam es (in alkoholischer Lösung) zu toluolsulfins. Natrium (resp. Toluolsulfhydrat; siehe oben) und Aethylalkohol zersetzt. Behandelt man das Aethylendi-p-tolylsulfon (20 g) auf dem Wasserbade während 15 Stunden allmählich

(1) JB. f. 1880, 936. — (2) Ueber p-Toluolsulfinsäure siehe JB. f. 1876, 625 f.

unter Hinzufügung von Wasser (150 ccm) mit 33 procentiger Kalilauge (18 ccm), so geht es in Lösung und läfst sich danach aus dieser durch Aether ein gelbliches Oel ausschütteln, das nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure krystallinisch erstarrt. Der so erhaltene Körper ist *p-Tolylsulfonäthylalkohol* $C_7H_7SO_2-C_2H_4OH$, eine aus Alkohol in langen weifsen, bitter schmeckenden, bei 54 bis 55° schmelzenden Nadeln krystallisirende Verbindung. Dieselbe läfst sich auch synthetisch durch Erhitzen von (gleichen Mol.) *Glycolchlorhydrin* mit p-toluolsulfins. Natrium in Alkohol während 4 Stunden auf 150° im Rohr erhalten. Das ihr entsprechende Chlorid : *p-Tolylsulfonäthylchlorid* $C_7H_7SO_2-C_2H_4Cl$ (Blättchen vom Schmelzpunkt 78 bis 79°) ist wie die entsprechende, oben abgehandelte Phenylverbindung mit Phosphorpentachlorid zu bereiten; *p-Tolylsulfonäthyljodid* $C_7H_7SO_2-C_2H_4J$ (glasglänzende weifse Nadeln oder Säulen vom Schmelzpunkt 99,5 bis 100,5°) kann man durch Erhitzen von p-Tolylsulfonäthylalkohol mit concentrirter Jodwasserstoffsäure im Rohr bei 160° darstellen. Analog den oben beschriebenen Phenylsulfonäthylverbindungen wurden ferner noch erhalten : *Benzoësäure-p-Tolylsulfonäthyläther* $C_7H_7SO_2-C_2H_4-OC_7H_7O$ in glänzenden sternförmig gruppirten Nadeln, die bei 175 bis 176° schmolzen und ziemlich gut in siedendem Benzol löslich waren; *Di-p-tolylsulfonäthylsulfid* $(C_7H_7SO_2C_2H_4)_2S$, aus Alkohol in kleinen weifsen glänzenden, bei 150 bis 160° schmelzenden Nadeln, die in Wasser sich nicht lösten. Dagegen gelang es bis jetzt nicht, aus dem p-Tolylsulfonäthylchlorid durch Einwirkung von Silberoxyd den entsprechenden Aether darzustellen; erhitzt man indefs *Aethylendi-p-tolylsulfon* (40 g) mit einer Lösung von Aetzkali (80 g) in Wasser (40 ccm) während 4 Stunden auf dem Dampfbade, so erhält man einen Aether : *p-Tolylsulfonäthyloxyd* $(C_7H_7SO_2-C_2H_4-)_2O$, welcher aus der mit Wasser verdünnten Rohmasse durch Ausschütteln des Filtrates mit Aether sich gewinnen liefs. Derselbe bildet nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol (unter Zusatz von Thierkohle) dicke, bei 83 bis 84° schmelzende Nadeln, die in den üblichen Lösungsmitteln leicht, in kaltem Wasser jedoch

nicht löslich sind. — Wässeriges 10 procentiges Ammoniak (150 ccm) führt das Sulfon (20 g) mittelst einer für die obige Phenylverbindung ganz analogen Bereitungsweise in *Di-p-tolylsulfonäthylamin* $(C_7H_7-SO_2-C_2H_4)_2NH$ über : eine klare gelbliche, dem Terpentin ähnliche (übrigens nicht näher untersuchte) Masse, deren *salzs. Salz* $(C_7H_7SO_2C_2H_4)_2NH . HCl$ lange weifse, sternförmig gruppirte Nadeln zeigt, die in Alkohol sowie heifsem Wasser leicht löslich sind und bei 200 bis 201° schmelzen. Das hieraus erhaltene *Goldsalz* $(C_7H_7-SO_2-C_2H_4)_2NH . HCl . AuCl_3$ krystallisirt aus alkoholischer Lösung in dunkelgelben langen, zu Büscheln vereinigten Nadeln aus, die sich nach einigen Stunden in ein schweres, aus mikroskopischen Rhomboëdern bestehendes Krystallpulver verwandeln. — Cyankalium endlich wirkt auf das *Aethylendi-p-tolylsulfon* nach folgender Gleichung: $(C_7H_7SO_2)_2C_2H_4 + 2 KCN = C_2H_4(CN)_2 + 2 C_7H_7SO_2K$, also unter Entstehung von *p-Toluolsulfinsäure* (1) neben Aethylencyanür ein.

R. Hübner (2) beschrieb einige Aether der *Benzolsulfosäure*, von welchen der *Aethyläther* bereits von Schiller und Otto (3) erhalten wurde. Ersterer stellte diesen Aether auf die gleiche Weise dar, nur mit dem Unterschiede, dafs Er das Natriumäthylat in pulverförmigem Zustande (statt in alkoholischer Lösung) verwendete und beschrieb Er denselben als ein gelblich gefärbtes Oel vom spec. Gewicht 1,22 bei 17°, das in Alkohol, Aether und Benzol sich in jedem Verhältnifs löst, durch Kochen mit Wasser in Alkohol und Benzolsulfosäure zerfällt und nicht unverändert destillirt. Der analog erhaltene *Benzolsulfosäure-Methyläther* $C_6H_5SO_3CH_3$ ähnelt durchaus dem Aethyläther. Er besitzt das spec. Gewicht 1,272 bei 17°. Der *Benzolsulfosäure-Propyläther* $C_6H_5SO_3C_3H_7$ hat die Dichte 1,1785 bei 17°. — Versuche, das *Anhydrid* der Benzolsulfosäure auf verschiedene Weise darzustellen, führten zu keinem sicheren oder glatten Resultate.

(1) JB. f. 1876, 685 f. — (2) Ann. Chem. 223, 225. — (3) JB. f. 1876, 628.

P. v. Romburgh (1) studirte die Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf einige Derivate des *Phenylsulfamids (Sulfophenylamids)* $C_6H_5SO_2NH_2$. — *Phenylsulfodimethylamid (Sulfophenyldimethylamid)* $C_6H_5-SO_2N(CH_3)_2$ bereitet man durch Einwirkung einer Auflösung von Dimethylamin in Wasser auf Benzolsulfochlorid. Der Körper entsteht unter lebhafter Wärmeentbindung und scheidet sich zunächst als Oel ab, welches sodann erstarrt. Das mit Wasser gewaschene Product krystallisirt man aus schwachem Alkohol um, welcher es in weißen Krystallen absetzt, die bei 47 bis 48° schmelzen und auch in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich sind. Auch rauchende Chlorwasserstoffsäure löst die Verbindung unverändert, welche aus dieser Lösung durch Wasser ausgefällt werden kann. Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure mit dem spec. Gewicht 1,48 bei gewöhnlicher Temperatur geht dieselbe in *Mononitrodimethylamin* (2) über. — *Phenylsulfodiäthylamid (Sulfophenyldiäthylamid)* $C_6H_5SO_2N(C_2H_5)_2$ läßt sich analog dem obigen Dimethylderivat mittelst Diäthylamin gewinnen; dasselbe erscheint aus Alkohol in großen durchscheinenden Krystallen vom Schmelzpunkt 42°, die in ihrem Verhalten dem Phenylsulfdimethylamid gleichen. Mittelst rauchender Salpetersäure (spec. Gewicht 1,48) unter Abkühlen mit Wasser liefert diese Verbindung, im Gegensatz zu der obigen niederen homologen, *Phenylsulfomonoäthylnitramid (Sulfophenylmonoäthylnitramid)* $C_6H_5-SO_2N(NO_2, C_2H_5)$ (3). Letzteres scheidet sich nach Wasserzusatz aus dem Rohproduct zunächst als Oel aus, das nach einigen Tagen erstarrt und sodann farblose Krystalle bildet, die aus Alkohol zu reinigen sind. Sie schmelzen danach zwischen 43 und 44°, verflüssigen sich mit Wasserdampf und explodiren bei höherer Temperatur. Dieser Körper entsteht auch durch Nitriren von *Phenylsulfomonoäthylamid (Sulfophenylmonoäthylamid)* $C_6H_5-SO_2N(H, C_2H_5)$, welches man leicht durch Vermischen einer wässerigen Lösung von Aethylamin mit Benzol-

(1) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **6**, 7. — (2) JB. f. 1886, 686. — (3) Vgl. Franchimont, Nitramide: JB. f. 1888, 470, 686.

sulfochlorid derart erhält, daſs man in kleinen Antheilen so lange das Amin hinzufügt, bis die Masse danach riecht. Unter reichlicher Wärmeentbindung scheidet sich dann das neue Amid in fester Form ab, das nach dem Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol groſse durchscheinende, bei 58° schmelzende Krystalle zeigt. Im Uebrigen gleicht es dem obigen Diäthylderivat; in Kalilauge löst es sich unverändert. Uebergieſst man es (6 g) unter Abkühlen mit rauchender Salpetersäure von 1,48 spec. Gewicht, so verwandelt es sich in das beschriebene *Phenylsulfomonoäthylnitramid*. Ueber die Eigenschaften dieses letzteren wäre noch hinzuzufügen, daſs es durch concentrirte Schwefelsäure unter Gasentbindung (Stickoxydul?) in Benzolsulfosäure übergeht, wodurch erwiesen ist, daſs in ihm die Substitution der Nitrogruppe in den Amidrest erfolgt. — Endlich wurde auch von Ihm *Phenylsulfomonomethylamid (Sulfophenylmonomethylamid)* $C_6H_5-SO_2NH(CH_3)$ dargestellt resp. der Einwirkung von Salpetersäure unterworfen. Die Darstellung geschah durch Zusammenbringen einer wässerigen Lösung von Methylamin mit Benzolsulfochlorid, die Reinigung aus Aether. Hiernach repräsentirt sich dieses Sulfophenylmethylamid als farbloses Oel, das nur unter partieller Zersetzung destillirt und in dünner Kalilauge löslich ist. Mit rauchender Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,48 (30 g) in obiger Weise giebt es (5 g) *Phenylsulfomonomethylnitramid (Sulfophenylmonomethylnitramid)* $C_6H_5-SO_2N(NO_2, CH_3)$, welches aus Alkohol in sternförmig vereinigten Nadeln anschieſst, die durchaus, selbst im Schmelzpunkt (43 bis 44°), dem oben abgehandelten Phenylsulfomonoäthylnitramid gleichen.

Nach einer Mittheilung von C. Willgerodt und P. Mohr (1) erhält man eine sogenannte *unsymmetrische m-Dinitrobenzolsulfosäure (a-m-Dinitrobenzolsulfosäure)* $C_6H_3(SO_3H_{[1]}, NO_{2[3]}, NO_{2[4]})$ (2) leicht derart, daſs man *a-Dinitrophenyldisulfid* kurze Zeit hindurch mit rauchender Salpetersäure zum Kochen erhitzt und danach

(1) Chem. Centr. 1884, 809 (Ausz.). — (2) Vgl. die Isomeren von Limpricht, JB. f. 1876, 686 f.

den Ueberschufs der letzteren auf dem Wasserbade verdampft. Die neue Sulfosäure krystallisirt aus Wasser in gelblichen langen Prismen vom Schmelzpunkt 106 bis 108°, welche in Wasser und Alkohol leicht, in Aether sowie Eisessig schwierig löslich sind.

Nach einer kurzen Mittheilung von R. Nietzky und Th. Benckiser (1) wird freie *Sulfanilsäure* durch Essigsäureanhydrid nicht verändert, wohl aber *sulfanils. Natrium* (resp. andere Salze der Sulfanilsäure) und zwar bei 140°; wodurch man eine zähflüssige, nicht krystallisirende Masse erhält, aus deren concentrirter Lösung Salzsäure nicht direct, sondern erst nach längerem Kochen (mit der concentrirten Säure) Sulfanilsäure ausfällt. Jene Masse enthält das *Natriumsalz* der *Acetylsulfanilsäure* $C_6H_4$=($NHC_2H_3O$, $SO_3Na$), welches durch Versetzen zunächst mit Alkohol und sodann vorsichtig mit Aether in Form kleiner farbloser Prismen, aber nicht völlig rein, ausfällt. Dasselbe ist in Wasser überaus leicht, schwieriger in Alkohol, nicht in Aether löslich. Die freie Acetylsulfanilsäure liefs sich nicht gewinnen.

Petri (2) beschrieb einige Reactionen der *Diazobenzolsulfosäure*. — *Aldehyde* der Fettreihe sowie *Traubenzucker* (auch andere *Zuckerarten*, *Gummi arabicum*) geben in verdünnter alkalischer (Kali- oder Natron-) Lösung nach 10 bis 20-minutenlangem Stehen eine schön fuchsinrothe Färbung (3). Die Menge des Aldehyds darf nicht zu grofs sein, da sonst harzige Substanzen sich bilden, die die Reaction beeinträchtigen, indefs durch Chloroform fortgenommen werden können. Das Spectrum derartiger Lösungen zeigt bei geeigneter Verdünnung 2 Absorptionsmaxima (in D und kurz nach D). Der Farbstoff geht durch Zusatz einer Mineralsäure zunächst in Gelb, dann wieder in Roth über, welches letztere indefs von dem ersteren Roth deutlich verschieden ist. Dieses wird durch fixe (nicht Ammoniak) Alkalien wieder hergestellt. Durch Reductionsmittel verschwindet die

(1) Ber. 1884, 707. — (2) Zeitschr. physiol. Chem. 8, 291. — (3) Vgl. Penzoldt, JB. f. 1883, 1651.

Färbung, die jedoch beim Zutritt der Luft danach regenerirt wird. — *Peptone* sowie *Eiweifskörper* werden von dem Reagens in concentrirter alkalischer Lösung orange bis tief braunroth (mit rothem Schüttelsaum) gefärbt. Die eben noch durchsichtigen Lösungen zeigen scharfe Absorption von $B^1/_2C$ ab. Durch Mineralsäuren (selbst im Ueberschufs) geht die orange Färbung in Gelb über, durch Reductionsmittel (Natriumamalgam oder besser Zinkstaub) in Fuchsinroth, welches dem obigen Roth der Aldehydreaction durchaus gleicht. — *Aceton* endlich giebt in alkalisch-wässeriger Lösung mit der Diazobenzolsulfosäure eine tiefrothe, aber nicht ins Bläuliche gehende Färbung, die durch Säuren gebleicht und durch fixe Alkalien (aber nicht Ammoniak) wieder regenerirt wird.

Die Arbeit von J. V. Janovsky (1) über die *p-Monoamidoazobenzol-p-monosulfosäure* resp. *Azobenzol-p-monosulfosäure* und deren Derivate ist auch in ein anderes Journal (2) übergegangen.

H. Brunner und Ch. Kraemer (3) fanden bei Vergleichung der als Nebenproduct bei der Bereitung von Azoresorufin entstehenden (4) *p-Monoamidophenolsulfosäure*, dafs sie mit der Post'schen Säure (5) völlig identisch sei. Erhitzt man sie in einem Reagensrohr, so entsteht ein dunkelblaues Sublimat, welches sich mit dem Liebermann'schen *Phenolfarbstoff* $C_{18}H_{15}NO_3$ (6) als identisch erwies und das wahrscheinlich nach folgender Gleichung entsteht: $3\,C_6H_3(OH, NH_2, SO_3H) = 3\,SO_3 + 2\,NH_3 + C_{18}H_{15}NO_3$. — Die, von Ihnen so benannte, *α-Monoamidoresorcinmonosulfosäure* $C_6H_2(OH_{[1]}, OH_{[3]}, NH_{2[4]}, SO_3H)$, welche mit der von Hazura (7) beschriebenen Säure der gleichen Zusammensetzung wahrscheinlich identisch ist und welche Sie aus dem Nitroresorcin von Weselsky (8) (Schmelz-

(1) JB. f. 1883, 1253 ff. — (2) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 88, 358. — (3) Ber. 1884, 1867. — (4) Dieser JB. S. 858. — (5) JB. f. 1873, 667 (dort Orthoamidophenolsulfosäure genannt); vgl. die JB. f. 1880, 625 angeführte Abhandlung (S. 49). — (6) JB. f. 1874, 454. — (7) JB. f. 1883, 1252 f. — (8) JB. f. 1872, 408 f.

punkt 115°) gewannen, gab durch Erhitzen im Reagensrohr je nach der Höhe der Temperatur entweder (bei niederer) *Azoresorcin* (1) oder (bei höherer) *Azoresorufin* (2), folgenden Gleichungen gemäfs : $2 C_6H_2[(OH)_2, NH_2, SO_3H] = 2 SO_3 + NH_3 + H_2 + C_{12}H_9NO_4$ (Azoresorcin) und $4 C_6H_2[(OH)_2, NH_2, SO_3H] = 4 SO_3 + 2 NH_3 + H_2 + H_2O + C_{24}H_{16}N_2O_7$ (Azoresorufin). — Eine, übrigens nicht näher beschriebene, sogenannte *v-Monoamidoresorcinmonosulfosäure* (aus heifsem Wasser in farblosen Prismen anschiefsend), die aus dem rothen Nitroresorcin von Weselsky und Benedikt (3) mittelst Amidirung und Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure entstand, lieferte bei der trocknen Destillation (Erhitzen für sich) keinen Farbstoff.

Die Abhandlung von K. Hazura (4) über *Mononitroresorcinsulfosäure* ist auch an einem anderen Orte (5) erschienen.

Nach P. Claësson (6) bildet sich wirklich (7) bei der Sulfurirung von *Toluol* neben dem o- und p-Derivat *m-Toluolsulfosäure.* Er behandelte reines, aus p-Toluolsulfochlorid dargestelltes Toluol bei 0° mit Monochlorschwefelsäure, wobei sich zunächst p-Toluolsulfochlorid abschied. Das Gemisch der flüssigen Chloride führte Er sodann nach der Einwirkung von Wasser in die Baryumsalze der entsprechenden Sulfosäuren über, schied hieraus das o-Derivat durch Verdampfen ab, verwandelte das in der Mutterlauge verbleibende Salz ins Kaliumsalz, dieses ins Chlorid, kühlte dasselbe ab (wodurch noch etwas festes p-Chlorid zur Abscheidung kam) und brachte den flüssigen Antheil desselben wieder ins Baryumsalz, aus welchem nach Obigem wiederum das Chlorid bereitet wurde. Dieses gab mit Ammoniak reines, bei 108° schmelzendes *m-Toluolsulfoamid.* Von dem gesammten Toluol wird etwa 5 bis 10 Proc. hiernach bei der Sulfurirung in Metaderivat verwandelt.

(1) Dieser JB. S. 857 f. — (2) Daselbst. — (3) JB. f. 1881, 1326. — (4) JB. f. 1883, 1252. — (5) Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 88, 312. — (6) Ber. (Ausz.) 1884, 283. — (7) Vgl. die entsprechenden Untersuchungen von Fahlberg : JB. f. 1879, 754; Otto, JB. f. 1880, 916.

Nach C. F. Mabery und G. H. Palmer (1) erhält man *o-Monojodtoluolsulfosäure* auf die Weise, dafs man Schwefelsäureanhydrid vorsichtig zu Jodtoluol unter Abkühlen bringt und später einige Zeit erhitzt. Man scheidet sodann wie üblich die Säure aus dem Baryumsalz ab; sie zeigt ein öliges Liquidum, welches weder beim Abkühlen auf 0° noch beim Stehen über Schwefelsäure erstarrt. Das *o-monojodtoluolsulfos. Baryum* $[(C_7H_6JSO_3)_2Ba]_2 . 3 H_2O$ scheidet sich in büschelförmig vereinigten Nadeln ab; das nicht näher beschriebene *Calciumsalz* $[(C_7H_6JSO_3)_2Ca]_2 . 5 H_2O$ sowie *Bleisalz* $(C_7H_6JSO_3)_2Pb . 2 H_2O$ wurden mittelst der betreffenden Carbonate erhalten.

J. Perl (2) beschrieb *Thiosulfosäuren* und *Sulfinsäuren des Toluols.* Aus Dinitrotoluol-p-sulfochlorid stellte Er mit möglichst concentrirtem Schwefelammon und Zersetzung des entstandenen Ammonsalzes mit concentrirter Salzsäure oder Eisessig *Diamidotoluol-p-thiosulfosäure* $C_7H_5(NH_2)_2SO_2SH$ dar. Diese krystallisirt in seideglänzenden Nadeln, die sich bei 152° unter Dunkelfärbung zersetzen und mit Säuren Schwefel abspalten unter Entstehung von *Diamidotoluol-p-sulfinsäure* $C_7H_5(NH_2)_2SO_2H$, welche letztere nicht näher beschrieben wurde. Behandelt man Dinitrotoluol-p-sulfochlorid mit Zinkstaub in der für die Darstellung von p-Toluolsulfinsäure angegebenen Weise (3) und versetzt später mit Barythydrat, so erhält man *dinitrotoluol-p-sulfins. Baryum* $[C_7H_5(NO_2)_2SO_2]_2Ba . x H_2O$, aus dem sich die freie (nicht näher beschriebene) Säure gewinnen läfst. — Durch Oxydation von *Disulfanilsäure* mit Kaliumpermanganat entsteht nach Ihm *azobenzoltetrasulfos. Kalium* $C_6H_3(SO_3K)_2-N=N-C_6H_3(SO_3K)_2 . 3 H_2O$ (4); die Azobenzoltetrasulfosäure konnte Er daraus nicht bereiten, da durch Einwirkung von Säuren auf dieses vielmehr ein saures, schwerlösliches Kaliumsalz entstand. Das der Sulfosäure entsprechende *Chlorid* schmilzt bei 91°, das *Amid* bei 229 bis 230°.

(1) Am. Chem. J. 6, 170. — (2) Chem. Centr. 1884, 468 (Ausz.). — (3) JB. f. 1876, 625. — (4) Im Original *azotetrasulfons. Kalium* genannt.

P. Claësson (1) erhielt durch Behandeln von *m-Toluolsulfosäure* mit rauchender Schwefelsäure eine Säure, welche sich mit Hakansson's (2) *β-Toluoldisulfosäure* als identisch erwies. Ferner constatirte Er, dafs die *α-Toluoldisulfosäure* (3) mit der von Senhofer (4) erhaltenen Toluoldisulfosäure (von Blomstrand (5) γ-Säure genannt) identisch sei.

A. Michael und G. M. Palmer (6) erhielten *Methylenjodphenylsulfon* $C_6H_5SO_2-CH_2J$ durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von 4 g (1 Mol.) *Benzolsulfinsäure* mit 0,7 g (1 At.) Natrium, in absolutem Alkohol gelöst, und 7,4 g (1 Mol.) Methylenjodid im Rohr auf 120° während 5 Stunden. Die Abscheidung geschah, wie gewöhnlich, mittelst Wasser, die Reinigung aus Alkohol, aus welchem die Verbindung in rhombischen Prismen mit abgestumpften Endflächen ausfällt. Sie schmilzt bei 64,5°, ist unlöslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Benzol sowie heifsem Aether. Die Reaction geht nach folgender Gleichung vor sich : $CH_2J_2 + C_6H_5-SO_2Na = C_6H_5-SO_2-CH_2J + NaJ$. Verwendet man 2 Mol. Benzolsulfinsäure auf 1 Mol. Methylenjodid in übrigens der gleichen Art, aber bei Anwendung einer Temperatur von 180°, so entsteht eigenthümlicher Weise *Methylphenylsulfon* $C_6H_5-SO_2CH_3$, das man ebenfalls erhält, wenn man *benzolsulfins. Natrium* mit Jodmethyl (zu gleichen Molekülen) in alkoholischer Lösung auf 100° erhitzt sowie auch durch Einwirkung des benzolsulfins. Salzes auf das obige Methylenjodphenylsulfon bei 180°. Das Methylphenylsulfon krystallisirt aus heifsem Alkohol in grofsen Tafeln vom Schmelzpunkt 88°. Es ist in Benzol, Alkohol und Essigäther leicht, in kaltem Wasser und Alkalien nicht löslich. Dasselbe entstand nicht minder bei Versuchen, das Halogen in dem Methylenjodphenylsulfon durch organische Alkoholradicale zu ersetzen, beispielsweise beim Erhitzen des letzteren mit Natriumäthylat zu gleichen Molekülen auf dem Wasserbade am

(1) Ber. (Ausz.) 1884, 284. — (2) JB. f. 1872, 599; f. 1873, 663. — (3) Daselbst. — (4) JB. f. 1872, 596. — (5) Daselbst, 599. — (6) Am. Chem. J. 6, 253.

aufsteigenden Kühler, sowie in gleicher Art mit Natriummethylat. In diesen Fällen wirkt also das Alkoholradical nur reducirend.

R. Möhlau (1) empfahl eine neue Darstellungsmethode des *Helianthins (dimethylamidoazobenzolsulfos. Natriums)*. Er verfuhr derart, daſs Er das *Dimethylamidoazobenzol* (2) zunächst auf folgende Weise bereitete : 7,4 Thle. Natriumnitrit nebst 4 Thln. Natriumhydroxyd werden zusammen in 54 Thln. Wasser gelöst und allmählich mit einem Gemisch aus 10 Thln. Anilin, 13 Thln. Dimethylanilin sowie 23 Thln. Salzsäure von 21° B, zusammen in 36 Thln. Wasser gelöst, vereinigt. Dieſs geschieht unter stetem Rühren und innerhalb einer 15° nicht übersteigenden Temperatur; die zunächst rothe, später orangegelb werdende Flüssigkeit scheidet blätterige gelbe Krystalle (das Azoderivat) ab, welche nach Beendigung der Operation mit Wasser gewaschen sowie zur Trennung von etwas Diazoamidobenzol in warmer concentrirter Salzsäure aufgenommen und nach Beendigung der Stickstoffentbindung aus dem Filtrat durch Verdünnen mit Wasser sowie Zugabe von Natronlauge wieder ausgefällt werden. Sie schmelzen nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 114°. Zur Sulfurirung derselben nimmt man auf 1 Thl. 20 Thle. concentrirte Schwefelsäure von 30 Proc. Anhydridgehalt, läſst die Lösung während 24 Stunden stehen, gieſst danach in Wasser und sättigt die hierbei ausgefallene Sulfosäure zur Darstellung von Helianthin heiſs mit Soda oder Ammoniak, wodurch die orangegelben Blättchen desselben erhalten werden. Die freie *Dimethylamidoazobenzolsulfosäure* läſst sich aus dem Natriumsalz durch allmähliche Zugabe von Salzsäure zu seiner heiſsen wässerigen Lösung abscheiden und zwar in violetten glänzenden Prismen resp. Blättchen. — Ausgehend vom *Dimethylamidobenzolazotoluol* kann man eine entsprechende Sulfosäure nicht gewinnen; jedoch ist ersteres ganz analog dem obigen Phenylderivat auf die Art darzustellen, daſs man 6,5 Thle. Natriumnitrit und

(1) Ber. 1884, 1490. — (2) JB. f. 1877, 505 (Azobenzol-Dimethylamidobenzol).

3,5 Thle. Natriumhydroxyd, zusammen in 46,5 Thln. Wasser gelöst, mit 10 Thln. p-Toluidin, 11,3 Thln. Dimethylanilin und 20 Thln. Salzsäure von 21° B, zusammen in 31 Thln. Wasser gelöst, vereinigt. Der Körper besitzt die Constitutionsformel $(CH_3)_2=N-C_6H_4-N=N_{[4]}-C_6H_4-CH_{3[1]}$, krystallisirt aus Alkohol in goldgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 168 bis 168,5° und läfst sich gröfstentheils unverändert destilliren. Eine *Dimethylamidobenzolazotoluolsulfosäure* $(CH_3)_2N-C_6H_4-N=N_{[4]}-C_6H_3(CH_{3[1]}, SO_3H_{[3]})$ wurde aber nichtsdestoweniger mittelst einer diazotirten *p-Monoamidotoluolsulfosäure (p-Toluidinsulfosäure)* ($CH_3 : SO_3H : NH_2 = 1 : 3 : 4$) (1) gewonnen, die dazu mit Dimethylanilin in Gegenwart von etwas Alkohol zusammengebracht wurde. Zur Masse fügt man später Salzsäure hinzu, verdünnt mit Wasser, löst die ausgefallene Sulfosäure zur Reinigung in Natronlauge und scheidet sie daraus durch allmählichen Zusatz von Salzsäure wieder ab. Man erhält dieselbe derart in dunkelvioletten, fast schwarzen Prismen, die in Aether nicht, in Alkohol jedoch (mit orangegelber Farbe) und auch in Wasser löslich sind. Ihr *Natriumsalz* krystallisirt in orangegelben glänzenden Blättchen.

J. Remsen und H. N. Stokes (2) haben die von Remsen und Comstock (3) begonnenen Versuche über die *Sulfoaminphtalsäure* und ihre Zersetzung in *Anhydrosulfoaminphtalsäure (Phtalsäuresulfinid)* $C_6H_3(-SO_2-NH-CO-, COOH)$ fortgesetzt. Dem früheren (3) Bericht darüber ist zunächst nachzutragen, dafs nur das saure *α-sulfoaminphtals. Kalium* $C_6H_3(SO_2NH_2, COOK, COOH)$, nicht das β-Salz, und zwar durch Erhitzen auf 160°, unter Verlust von 1 Mol. Wasser in saures *anhydrosulfoaminphtals. Kalium* $C_6H_3(-SO_2-NK-CO-, COOH)$ übergeht, welches letztere aus heifsem Wasser mit 1 Mol. $H_2O$ in Nadeln oder Spiefsen krystallisirt. — Zur Bereitung der *α-Sulfoaminphtalsäure* gaben Sie jetzt folgende Vorschrift : 40 g α-Naphtalinmonosulfosäureamid werden unter Zusatz von 32 g

(1) Dargestellt analog der diazotirten o-Amidotoluolsulfosäure nach Nevile und Winther : JB. f. 1880, 916 f. — (2) Am. Chem. J. 6, 262. — (3) JB. f. 1883, 571 f.

Kalihydrat in Wasser gelöst, sodann 180 g Kaliumpermanganat hinzugefügt und soviel Wasser, daſs das Gesammtvolum 4 Liter beträgt. Die Oxydation beginnt bei gewöhnlicher Temperatur, später muſs zur Vollendung derselben auf dem Wasserbade oder über freier Flamme erhitzt werden; ihre Dauer beträgt eine bis drei Stunden. Man filtrirt danach, fügt vorsichtig (im geringen Ueberschuſs) Salzsäure zum Filtrat, concentrirt dieses, bis es auskrystallisirt und giebt nunmehr noch mehr Salzsäure hinzu, wodurch das obige saure $\alpha$-sulfoaminphtals. Kalium sich völlig abscheidet. Zur Reinigung wird letzteres mit Alkohol (um Phtalsäure und unoxydirtes Naphtalinsulfamid daraus zu entfernen) gekocht, aus Wasser umkrystallisirt und dieser Proceſs, zuletzt unter Anwendung von Thierkohle, wiederholt. — Von der *Anhydrosulfoaminphtalsäure* stellten Sie ferner folgende Salze dar: neutrales *Kaliumsalz* $C_6H_3$(-$SO_2$-NK-CO-, COOK), aus dem sauren Salz durch Erwärmen mit Kaliumcarbonat bereitet, bildet eine dickliche, kaum krystallisirende Masse, die in Wasser wie Alkohol leicht löslich ist. Das *Kalium-Ammoniumsalz* $C_6H_3$ ($SO_2$-NK-CO-, $COONH_4$), mittelst wässerigem Ammoniak aus dem sauren Kaliumsalz gewonnen, kann vorsichtig zu einem Syrup concentrirt werden, der beim Abkühlen Krystalle ansetzt. Bei raschem Verdampfen tritt Dissociation ein. Das saure *Silbersalz* $C_6H_3$(-$SO_2$-NAg-CO-, COOH) . $H_2O$ (aus dem sauren Kaliumsalz durch Kochen mit überschüssigem Silbernitrat in verdünnter Lösung) zeigt lange feine biegsame farblose Nadeln, die bei 135° das Krystallwasser verlieren und sodann auf 200° ohne weitere Veränderung erhitzt werden können. Das aus dem neutralen Kaliumsalz durch Silbernitrat gefällte *neutrale* Silbersalz $C_6H_3$(-$SO_2$-NAg-CO-, COOAg) ist ein weiſser, halb krystallinischer, in kochendem Wasser fast unlöslicher Niederschlag. Ein saures Bleisalz konnte nicht erhalten werden; beim Vermischen des sauren Kaliumsalzes mit Bleiacetat bildete sich vielmehr ebenso wie aus dem neutralen das *neutrale Bleisalz* $C_6H_3$(-$SO_2$-NPb-CO-, COO) . $H_2O$, ein in kurzen farblosen, concentrisch angeordneten Prismen krystallisirender Körper, der

in heifsem Wasser fast unlöslich ist. Das neutrale *Baryumsalz*, mittelst Baryumcarbonat erhalten, lieferte bei der Analyse Zahlen, welche für die Zusammensetzung $C_6H_3$(–$SO_2$–$NH_2$, –COOBa–OOC–) statt für eine solche im Sinne des Bleisalzes sprachen. Die freie *Anhydrosulfaminphtalsäure* (Phtalsäuresulfinid) $C_6H_3$(–$SO_2$–NH–CO–, COOH). 2 $H_2O$ läfst sich am zweckmäfsigsten durch Zersetzen des Silbersalzes mit Salzsäure bereiten. Man kann sie aus heifsem Wasser, worin sie wie in Alkohol leicht löslich ist, umkrystallisiren resp. in kurzen dicken farblosen Nadeln erhalten. In Aether ist sie fast unlöslich; das Hydrat schmilzt zwischen 155 und 160°, das *Anhydrid*, welches leicht sublimirt, noch nicht bei 240°. *Anhydrosulfaminphtalsäure-Monomethyläther* $C_6H_3$(–$SO_2$–$NCH_3$–CO–, COOH) entsteht aus dem Silbersalz mittelst Methyljodid, am besten in einem verschlossenen Gefäfse bei 100° (während einer halben Stunde). Man kann ihn mit Alkohol aus dem Reactionsproduct ausziehen und aus heifsem Wasser reinigen; in letzterem wie in ersterem ist er leicht löslich; gelegentlich krystallisirt er in langen, quer gestreiften Prismen, manchmal in Büscheln weifser langer Nadeln, gewöhnlich in concentrisch geordneten langen schmalen Tafeln. Sein Schmelzpunkt liegt bei 186 bis 187° (corr. 190,7 bis 191,7°). *Anhydrosulfaminphtalsäure-Dimethyläther* $C_6H_3$ (–$SO_2$–$NCH_3$–CO–, $COOCH_3$) wurde sowohl durch Jodmethyl aus dem neutralen Blei- (bei 120°) und Silbersalz (bei 100°) als auch dem Monomethyläther mittelst Methylalkohol und Phosphorpentachlorid erhalten. Er läfst sich aus Alkohol, worin er nur wenig löslich ist, oder auch aus einer grofsen Menge (500 Thln.) kochenden Wassers umkrystallisiren; aus ersterem erscheint er in feinen farblosen langen Nadeln, die bei 176° (corr. 180°) schmelzen und in höherer Temperatur unzersetzt sublimiren. — Erhitzt man das trockne saure Kaliumsalz mit 2 Thln. Phosphorpentachlorid kurze Zeit auf dem Wasserbade, so bildet sich eine phosphorhaltige Substanz, wahrscheinlich der Formel $C_6H_3$[–$SO_2$ –N($POCl_2$–)–$CCl_2$–, COCl] (1), die sich mittelst ätherhaltigem

(1) Vgl. Wallach, in der JB. f. 1876, 791 erwähnten Abhandl. (S. 7).

Phosphoroxychlorid ausziehen, daraus krystallisiren, aber nur durch Abwaschen mit Aether und Abpressen (ungenügend) reinigen liefs. Sie krystallisirte derart in kleinen transparenten, zwischen 120 und 126° schmelzenden Prismen. Mischt man das Reactionsproduct, ohne mit dem ätherhaltigen Phosphoroxychlorid auszuziehen, mit einem Ueberschufs an Methylalkohol unter Abkühlen, so bildet sich bei heftiger Reaction ein *Trimethyläther* der Formel $C_6H_4(-SO_2-NH-C(OCH_3)_2-, COOCH_3)$. Dieser konnte nach dem Abdestilliren des überschüssigen Methylalkohols aus dem syrupartigen Rückstand durch Ausziehen mit wenig heifsem Wasser sowie Umkrystallisiren aus letzterem rein erhalten werden. Er zeigt sodann in Alkohol leicht lösliche concentrische lange dünne Nadeln oder (häufiger) schmale Tafeln, die bei 140,5 bis 141,5° (corr. 143,5 bis 144,5°) schmelzen. Diese Verbindung entsteht auch aus dem reinen oben beschriebenen phosphorhaltigen Chlorid durch Methylalkohol. — Dafs der oben beschriebene *Monomethyläther* der *Anhydrosulfaminphtalsäure* die Formel $C_6H_4(-SO_2-NCH_3-CO-, COOH)$ und nicht etwa $C_6H_4(-SO_2-NH-CO-, COOCH_3)$ besitze, wurde auf die Art von Ihnen erwiesen, dafs Sie denselben mit Phosphorpentachlorid (2 Thln.) auf dem Wasserbade erhitzten und das erhaltene, nicht näher untersuchte Product mit einem Ueberschufs an Methylalkohol kochten. Der so erhaltene Aether zeigte sich mit dem obigen Dimethyläther identisch und nicht mit dem Trimethyläther, dessen entsprechendes Chlorid sonst zunächst sich (wahrscheinlicher) hätte bilden müssen. — Wird die Anhydrosulfaminsäure mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf 150° im Rohr erhitzt, so geht sie in *α-Sulfophtalsäure* (1) über, von welcher noch einige Salze beschrieben wurden. Das *Baryumsalz* krystallisirt nicht, wie Remsen und Comstock (1) fanden, mit 8, sondern mit $8^1/_2$ Mol. $H_2O$. Das hieraus mittelst Kaliumcarbonat erhaltene neutrale *Kaliumsalz* $C_6H_3[SO_3K, (COOK)_2]$ konnte seiner äufsersten Löslichkeit wegen nicht in Krystallen erhalten werden. Aus letzterem entsteht auf die Art

(1) JB. f. 1883, 571.

das *Kalium-Silbersalz* $C_6H_3[SO_3K, (COOAg)_2] . 2 H_2O$, dafs man eine Silberlösung zu seiner heifsen und sehr verdünnten Lösung hinzufügt. Es bildet sich dadurch eine Gallerte des neuen Salzes beim Abkühlen, welche selbst in einer Verdünnung von mehreren hundert Thln. Wasser gegenüber 1 Thl. Salz entsteht. Versetzt man das neutrale Kaliumsalz mit Bleiacetat, so erhält man ebenfalls eine gelatinöse Fällung, die in kochendem Wasser schwierig löslich ist und die wahrscheinlich (die analytischen Resultate waren nicht genau) das neutrale *Bleisalz* $[C_6H_3(SO_3, (COO)_2)]_2Pb_3$ repräsentirt. — Schmilzt man das (nicht näher beschriebene) saure α-sulfophtals. Kalium mit kaustischem Kali unter Hinzufügung von etwas Wasser, so entsteht die von Miller (1) unter dem Namen *α-Oxyphtalsäure*, von Jacobsen (2) unter *β-Oxyphtalsäure* bekannt gewordene Substanz der Constitution $C_6H_3(OH_{[1]}, COOH_{[2]}, COOH_{[3]})$.

W. Kelbe und N. v. Czarnomski (3) fanden, dafs durch Auflösen von *α-Monobromcymol* (4) in rauchender Schwefelsäure *β-m-Isocymolsulfosäure* entsteht, welche, resp. deren Salze, Sie mit den früher (5) beschriebenen (β-cymolsulfos. Salze) für identisch erklären, obwohl Sie diesen, resp. jenen nunmehr andere Eigenschaften mittheilen. So krystallisirt z. B. *β-m-isocymolsulfos. Baryum* (β-cymolsulfos. Baryum) nicht, wie früher (5) angegeben, gleich dem α-cymolsulfos. Salz, mit 1 Mol., sondern mit 8 Mol. Wasser u. s. w. Folgendes sind kurz die neueren Angaben : β-m-isocymolsulfos. Baryum besitzt demnach die Formel $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba . 8 H_2O$; *β-m-isocymolsulfos. Kupfer* die folgende $[(C_{10}H_{13}SO_3)_2Cu]_2 . 7 H_2O$ ; das *Natriumsalz* ist $C_{10}H_{13}SO_3Na . 3 H_2O$, das *Bleisalz* $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Pb . 8 H_2O$, das *Calciumsalz* $[(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ca]_2 . 11 H_2O$; das *β-m-Isocymolsulfamid* schmilzt bei 162° (frühere Angabe 108°). — *Monobrom-β-m-isocymolsulfosäure* $C_6H_2(CH_3, C_3H_7, Br, SO_3H) . 3 H_2O$ erhält man durch Einwirkung von Brom in Bromwasserstoffsäure auf eine wässerige

(1) JB. f. 1881, 803. — (2) JB. f. 1883, 1151 ; vgl. dazu die Bemerkung von Miller, Ber. 1884, 552. — (3) Ber. 1884, 1746. — (4) JB. f. 1882, 446. — (5) JB. f. 1880, 446 f.

Lösung der β-m-Isocymolsulfosäure bei 40°, neben etwas Bromcymol (1); erstere krystallisirt aus Wasser oder besser verdünnter Salzsäure in großen glänzenden Prismen.

J. Happ (2) stellte *p-Chinolinmonosulfosäure* $C_6H_3SO_3H_{[8]}=C_3H_3N_{[1]}$ dar durch Erhitzen von 75 g *Sulfanilsäure*, 24 g *Mononitrobenzol* und 120 g Schwefelsäure am Rückflußkühler (3). Später wird mit Wasser versetzt, das Nitrobenzol abgetrieben, der lösliche Rückstand mit Baryumcarbonat gesättigt, vom Baryumsulfat abfiltrirt sowie mit Schwefelsäure die neue Säure in Freiheit gesetzt, welche nach dem Eindampfen sich ausschied und durch wiederholtes Umkrystallisiren mit Thierkohle rein gewonnen wurde. Dieselbe bildet farblose, stark lichtbrechende, glänzende harte luftbeständige Nadeln mit $1^1/_2$ Mol. Wasser, die in Alkohol sowie Wasser bei gewöhnlicher Temperatur schwer, in der Wärme leichter löslich sind und bei 260° noch nicht schmelzen. Das *Baryumsalz* zeigt krystallinische Blättchen, das *Kaliumsalz* glänzende Tafeln, das *Natriumsalz* Spieße, das neutrale *Silbersalz* (mittelst Silbercarbonat) feine weiße Nadeln, sowie ein *saures* der Formel $2\,C_9H_6NSO_3Ag\,.\,C_9H_7NSO_3$ (aus dem Ammoniumsalz durch Silbernitrat) gleichfalls Nadeln. Schmilzt man die Sulfosäure mit Kali, so erhält man ein Oxychinolin, wahrscheinlich *p-Oxychinolin* (4).

Zu obiger Mittheilung von Happ bemerken O. Fischer und C. A. Willmack (5), daß Sie die Bildung der *p-Chinolinmonosulfosäure* aus Sulfanilsäure (aber unter Zusatz von *Glycerin*) schon vor Jenem entdeckt haben. Aus der ersteren Säure erhielten Sie dadurch *p-Cyanchinolin* $C_9H_6N{-}CN$, daß Sie ihr Kaliumsalz mit Cyankalium trocken destillirten. Das in der Vorlage erstarrende Cyanid läßt sich durch Waschen mit Wasser und Natronlage und sodann Umkrystallisiren aus Benzol und Ligroin reinigen, wonach es kleine, meist gelblich gefärbte Warzen bildet, die bei vorsichtigem Erhitzen in farblosen Nadeln sublimiren. Dasselbe schmilzt bei 131°, in Salzsäure löst es

(1) Vgl. JB. f. 1882, 446. — (2) Ber. 1884, 191. — (3) Vgl. die Isomeren : JB. f. 1882, 1081. — (4) Daselbst, 1088. — (5) Ber. 1884, 440.

sich mit intensiv rother Farbe, erhitzt man es mit concentrirter Salzsäure einige Stunden hindurch auf 140°, so entsteht *p-Chinolinbenzcarbonsäure* (1). — *γ-Methyl-α-chinolinmonosulfosäure* $C_{10}H_8N-SO_3H$ bildet sich ganz analog der Chinolinsulfosäure aus (4 Thln.) *p-Monoamido-m-toluolsulfosäure* (2) mit Glycerin (12 Thln.), Schwefelsäure (14 Thln.) und Nitrobenzol (3 Thln.). Man kocht die Ingredienzien 2 Stunden hindurch, kühlt ab, wäscht den abgeschiedenen Krystallbrei mit Wasser und krystallisirt aus diesem in der Hitze um, wodurch man die Methylchinolinsulfosäure in farblosen Blättern erhält. Schmilzt man diese (2 Thle.) mit Natronhydrat (5 Thln.), so bildet sich *α-Oxy-γ-methylchinolin* $C_{10}H_8N-OH$, welches durch Destillation mit Wasserdampf zu reinigen ist. Es scheidet sich sodann in weißen Blättchen ab, die leicht in Alkohol, schwer in Wasser löslich sind und aus Aether in farblosen bei 95 bis 96° schmelzenden Tafeln erscheinen. Die wässerige Lösung der Substanz giebt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung; sie destillirt und sublimirt unzersetzt. Das *Platindoppelsalz* $(C_{10}H_8N-OH . HCl)_2 . PtCl_4 . 2 H_2O$ ist ein schwer löslicher, dottergelber, aus kleinen Nadeln bestehender Niederschlag; das *salzs. Salz* (durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholisch-ätherische Lösung erhalten) ist hellgelb. — *α-Oxy-γ-methylchinolintetrahydrür* $C_{10}H_{12}N-OH$ entsteht durch Zinn und Salzsäure aus dem α-Oxy-γ-methylchinolin (3); es krystallisirt aus Benzol in farblosen Nadeln oder Blättchen, die in kaltem Benzol schwer, sehr schwer in Wasser, nicht löslich in Ligroin sind. Durch salpetrigs. Natrium + verdünnter Schwefelsäure geht es in das *Nitrosoderivat* $C_{10}H_{11}$ NOH-NO über, das bei der Reaction in gelben Nadeln ausfällt, die aus verdünntem Holzgeist umzukrystallisiren sind.

C. Friedel und J. M. Crafts (4) haben ganz analog der Darstellung des m-Isocymols aus der Sulfosäure nach Armtrong und Miller (5) die *Naphtalintetrahydrürsulfosäure* zu *Naphtalin-*

(1) JB. f. 1881, 912 f. — (2) Paramidometasulfotoluolsäure, JB. f. 1874, 694. — (3) Vgl. Oxychinolintetrahydrür, JB. f. 1881, 916. — (4) Bull. soc. chim. [2] [illegible], 66; Am. Chem. J. [illegible], 182. — (5) JB. f. 1883, 544.

*tetrahydrür* zersetzt und zwar für die Reindarstellung des letzteren. Sie erhitzten zu dem Zwecke die Sulfosäure allgemein mit dem 3- bis 4fachen Gewicht Schwefelsäure, verdünnt mit ungefähr $^1/_3$ Wasser, entweder im Rohr auf 145 bis 160°, oder im Dampfstrom im Destillationsgefäfs bis auf die Zersetzungstemperatur. Es stellte sich ferner heraus, dafs auch die *Naphtalinsulfosäure* auf die Art und zwar viel leichter wie die Sulfosäure des Hydrürs zu zersetzen war, und es scheint im Uebrigen diese Methode zur Gewinnung reiner *Kohlenwasserstoffe* allgemein anwendbar zu sein. (Siehe Armstrong und Miller, diesen JB. S. 1314).

K. E. Arnell (1) beschrieb die von Ihm (2) dargestellte *α-Monochlornaphtalinsulfosäure* $C_{10}H_6ClSO_3H$ (2) etwas genauer. Die untersuchten (schwer löslichen und gut krystallisirenden) Salze waren : *Kaliumsalz* (wasserfrei), *Silbersalz* (+ $H_2O$), *Baryumsalz* (+ 4 $H_2O$), *Zinksalz* (+ 6 $H_2O$), *Kupfersalz* (+ 7 $H_2O$), *Mangansalz* (+ 4 $H_2O$). Das *Chlorid* schmilzt bei 95°, das daraus dargestellte *Amid* zeigt in Wasser schwer lösliche, silberglänzende Nadeln. Der aus dem Silbersalz gewonnene *Aethyläther* bildet lange prismatische, bei 104° schmelzende Nadeln.

Die Arbeit von J. E. Alén (3) über die Nitroderivate der *Naphtalindisulfosäuren* (Naphtyldisulfosäuren) resp. ihrer Chloride ist auch an einem anderen Orte (4) erschienen. Nachzutragen bleibt folgendes : Durch Reduction der *Mononitronaphtalin-α-disulfosäure* mittelst Schwefelammonium entsteht die in Wasser leicht lösliche, aber schlecht krystallisirende *Monoamidonaphtalin-α-disulfosäure* $C_{10}H_5[NH_2, (SO_2OH)_2]$, deren saures, in kaltem Wasser schwer lösliches *Kaliumsalz* mit 3 Mol. Wasser krystallisirt. Mittelst salpetriger Säure in alkoholischer Lösung geht dieselbe in *Diazonaphtalin-α-disulfosäure* $C_{10}H_5(-N_2-OSO_2-, SO_2OH)$ über, die mit Aether ausgefällt werden kann und sodann kleine hellgelbe Nadeln bildet. β-Naphtol

(1) Ber. (Ausz.) 1884, 47. — (2) JB. f. 1883, 1290. — (3) JB. f. 1883, 1291. — (4) Ber. (Ausz.) 1884, 485, 486, 487.

addirt sich mit derselben zu *β-Naphtolazonaphtalin-α-disulfosäure* $C_{10}H_5[-N_2-C_{10}H_6OH, (SO_2OH)_2]$, welche letztere eine bluthrothe Lösung giebt und deren *Baryumsalz* folgende Zusammensetzung hat $C_{10}H_5[-N_2-C_{10}H_6OH, (SO_2O)_2Ba] . 7 H_2O$. — Das Dinitronaphtalin-α-disulfosäurechlorid geht beim Erhitzen mit Wasser auf 130° in *Dinitronaphtalin-α-disulfosäure* über, die nicht näher beschrieben wurde. Ihr *Kaliumsalz* krystallisirt entweder wasserfrei oder mit 4 Mol. Wasser; das *Baryumsalz* enthält 5, das *Ammonium-*, *Natrium-* und *Silbersalz* je 1 Mol. $H_2O$. Ihr *Amid* (aus dem Chlorid mittelst wässerigen Ammoniaks) schmilzt bei 306°; bei dessen Darstellung entsteht zugleich *Dinitronaphtalin-α-sulfonamidmonosulfos. Ammonium* $C_{10}H_4[(NO_2)_2, SO_2NH_2, SO_2ONH_4]$ (?). Die aus der Dinitronaphtalindisulfosäure mittelst Schwefelammonium gewonnene *Diamidonaphtalin-α-disulfosäure* wurde in ihrem sauren *Kaliumsalz* $C_{10}H_4[(NH_2)_2, SO_2OK, SO_2OH] . 3 H_2O$ (1) sowie ihrem *Baryumsalz* (+ 6 $H_2O$) untersucht. — Das schon erwähnte *Mononitronaphtalin-β-disulfosäurechlorid* schmilzt nach der vorliegenden Mittheilung bei 190 bis 192° und krystallisirt aus Benzol mit 1 Mol. $C_6H_6$. Dasselbe geht mit Phosphorpentachlorid bei 200° in ein neues *Trichlornaphtalin* $C_{10}H_5Cl_3$ über vom Schmelzpunkt 112,5 bis 113°, das aus Alkohol in kleinen Nadeln anschiefst und mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Erhitzt man das Nitronaphtalin-β-disulfochlorid mit Wasser auf 130 bis 150°, so bildet sich *Mononitronaphtalin-β-disulfosäure* : kleine Schuppen, deren neutrales *Kaliumsalz* wasserfrei, deren *Natrium-*, *Calcium-*, *Baryum-*, *Silber-* und *Bleisalz* mit je 2 Mol. Wasser krystallisirt. Ihr *Amid* schmilzt bei 300°; die entsprechende Monoamidonaphtalin-β-disulfosäure krystallisirt in kleinen Nadeln, welche in wässeriger Lösung blaue Fluorescenz zeigen und deren *Baryumsalz* 1 Mol. sowie *Calciumsalz* 2 Mol. Wasser enthält. Das saure *Kalium-*, saure *Ammonium-* sowie das *Bleisalz* sind wasserfrei. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam entsteht aus ihr α-Naphtylamin,

(1) Ber. (Ausz.) 1884, 437 steht $C_{10}H_4(NH_2)_2(SO_2ONa)_2 . 3 H_2O$! *F.*

weshalb sie als *α-Monoamidonaphtalin-β-disulfosäure* aufzufassen wäre.

Nach A. W. Hofmann (1) bilden sich bei der technischen Darstellung der *Naphtalinsulfosäure*, wenn sie behufs Gewinnung des Calciumsalzes mit überschüssigem Kalk behandelt wird, die zwei von Stenhouse und Groves (2) beschriebenen *Naphtalinsulfone* (*α*- und *β*-), welche Er richtiger *Dinaphtylsulfone* nennt.

A. G. Ekstrand (3) erhielt als Nebenproduct bei der Darstellung von *Naphtonitril* aus einem Gemenge von *α*- und *β*-naphtalinsulfos. Kalium mittelst Ferrocyankalium in sehr geringer Menge ein Sulfoxyd $C_{30}H_{20}SO$, das nach Ihm *Naphtylendinaphtylsulfoxyd* $(C_{10}H_7)_2\overset{VI}{S}\equiv(=C_{10}H_6, =O)$ repräsentirt. Dasselbe zeigt sich in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 111°; es setzt sich aus den höchstsiedenden Antheilen des rohen Nitrils ab, gemengt mit einem bei 148° schmelzenden, nicht näher untersuchten, in Blättern krystallisirenden Körper, von welchem letzterem, der in der Mutterlauge verbleibt, es mittelst Umkrystallisiren aus Alkohol getrennt werden kann. Gegen Essigsäureanhydrid ist dieses Sulfoxyd völlig indifferent; mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung unter Hinzufügung von etwas Jod giebt es das *Bromderivat* $C_{30}H_{17}Br_3SO$, eine aus Eisessig in farblosen, bei 182° schmelzenden Nadeln krystallisirende Verbindung. Zur Darstellung derselben läfst man die Ingredienzien über Nacht stehen, verdunstet danach das Lösungsmittel und wäscht mit schwefligsaurem Wasser. Oxydirt man das Naphtylendinaphtylsulfoxyd mit Kaliumdichromat in Eisessig, so geht es in *Dinaphtylsulfoxyd* $(C_{10}H_7)_2SO$ über, welches letztere aus dem Rohproduct mittelst Wasser gefällt sowie aus Alkohol umkrystallisirt wird. Dasselbe erscheint sodann in schwach röthlichen Prismen vom Schmelzpunkt 162°. Wird Naphtylendinaphtylsulfoxyd mit Salpetersäure von 1,21 spec. Gewicht im Rohr 3 bis 4 Stunden hindurch auf 130 bis 140° erhitzt, so

(1) Ber. 1884, 1921. — (2) JB. f. 1876, 412 f. — (3) Ber. 1884, 2601.

erhält man *Dinitrodinaphtylsulfid* $(C_{10}H_6NO_2)_2S$, eine in Alkalien völlig, in Alkohol sowie Schwefelkohlenstoff fast unlösliche Substanz, die aus kochendem Eisessig umzukrystallisiren ist. Sie zeigt sodann kleine goldgelbe Prismen vom Schmelzpunkt 230 bis 231°.

J. Lifschütz (1) erhielt durch Einwirkung von salpetriger Säure auf *α-Monoamidoanthrachinonmonosulfosäure* (2) ein Anhydrid : *Erythrooxyanthrachinonsulfosäureanhydrid* $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(-O-SO_2-)$, welches im Uebrigen derart zu bereiten ist, daſs man die Amidoanthrachinonsulfosäure in Essigsäure löst, zum Sieden erhitzt und eine verdünnte Lösung von Kaliumnitrit so lange vorsichtig hinzufügt, bis die tiefrothe Lösung sich zu entfärben beginnt. Indem dieselbe sodann alsbald hellgelb erscheint, scheiden sich fortwährend graue Nadeln aus, welche das reine neue Anhydrid repräsentiren. Dasselbe ist in den gebräuchlichen Mitteln nicht, in Essigsäure sehr schwer löslich, wird von Mineralsäuren selbst nicht beim Kochen, von Natron und Soda nicht bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen. Beim Erhitzen mit Alkalien wird es, aber verändert (mit rother Farbe) aufgenommen, da verdünnte Salzsäure aus dieser Lösung nichts, concentrirte jedoch *Erythrooxyanthrachinonsulfosäure* $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH, SO_3H)$ ausfällen, welche letztere man indeſs besser durch zweistündiges Erhitzen des Anhydrids mit Salzsäure im Rohr auf 150 bis 160° erhält. Sie erscheint dann in gelben glänzenden Blättern abgeschieden, die man zur Reinigung mit Salzsäure wäscht. In den üblichen Mitteln ist sie leicht löslich; am besten krystallisirt sie aus Salzsäure; ihre Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht mit schön rother Farbe löslich. Das mittelst Silbernitrat erhaltene *Silbersalz* $C_{14}H_6O_2(OH, SO_3Ag)$ ist ein hellgelbes, aus Wasser in goldglänzenden Nadeln krystallisirendes Pulver. Durch Schmelzen dieser Sulfosäure oder ihres Anhydrids mit Alkalien entsteht Alizarin; wonach der ersteren die *Constitutionsformel* $C_6H_4{=}(CO)_2{=}C_6H_2{=}(OH_{[1]}, SO_3H_{[3]})$, während der entsprechenden *Mononitro-* (2)

(1) Ber. 1884, 899. — (2) JB. f. 1882, 1025.

sowie *Monoamidoanthrachinonmonosulfosäure* die analogen Formeln : $C_6H{=}(CO)_2{=}C_6H_2{=}(NO_{2[1]}, SO_3H_{[3]})$ resp. $C_6H_4{=}(CO)_2{=}C_6H_2{=}(NH_{2[1]}, SO_3H_{[3]})$ zukommen. — Erhitzt man die *Mononitroanthrachinonmonosulfosäure* (1) mit 15 Thln. conc. Schwefelsäure auf ca. 210°, so entsteht unter heftiger Reaction ein rother Farbstoff, der sich als *Monoamidodioxyanthrachinonmonosulfosäure (Dioxyamidoanthrachinonsulfosäure* $C_{14}H_4O_2[(OH)_2, NH_2, SO_3H]$ erwies. Das anfangs rothe Gemisch bräunt sich bei der angegebenen Temperatur; man verdünnt danach mit Wasser (2 Vol.) und läfst stehen, wodurch sich der Farbstoff absetzt, der abzusaugen und auf porösem Porcellan einzutrocknen ist. Man reinigt ihn sodann durch wiederholtes Auflösen in Wasser, Abdampfen und erneuertes Auflegen auf Porcellan : so lange, bis in Rückstande freie Schwefelsäure nicht mehr aufzufinden ist. Endlich wird er durch Alkohol (worin er leicht löslich ist) von einem hierin schwer löslichen violetten Farbstoff getrennt und aus der alkoholischen Lösung durch Aether als braunes krystallinisches Pulver völlig rein erhalten. Die letztere zeigt zwei charakteristische breite Absorptionsbänder.

Gegenüber vorstehenden Mittheilungen publicirte A. Claus (2) eine Prioritätsreclamation, aus welcher bestimmte Resultate nicht zu entnehmen sind, da die darin mitgetheilten Versuche von Strumper noch nicht zum Abschlufs kamen. — Liebermann (3) brachte sodann hiergegen eine „Erwiderung".

F. Curatolo (4) beschrieb Sulfosäuren des *Phenylcumarins* (5). Die *Monosulfosäure* $(C_{15}H_9O_2{-}SO_3H)_2 . 5 H_2O$ bildet sich durch Erhitzen von 1 Thl. Phenylcumarin mit 2 Thln. Schwefelsäure von 60° B + 2 Thln. Pyroschwefelsäure im Salzbade. Man scheidet die Sulfosäure durch Wasser ab, in welchem sie sich bei gewöhnlicher Temperatur wenig löst, und reinigt sie aus dem Baryumsalz. Sie bildet glänzende weifse Nadeln,

(1) JB. f. 1882, 1025. — (2) Ber. 1884, 1276. — (3) Daselbst, 1279. — (4) Gazz. chim. ital. 14, 257; Ber. (Ausz.) 1884, 582. — (5) JB. f. 1879, 731.

die bei 262 bis 263° etwas unter Zersetzung schmelzen, bei 130° 1 Mol. Wasser und den Rest bei 140° verlieren. Das *Baryumsalz* (wasserfrei) zeigt glänzende Schuppen, das *Bleisalz* (+ 4 $H_2O$) weiſse Nadeln. — *Phenylcumarindisulfosäure* $C_{15}H_8O_2(SO_3H)_2 . 6 H_2O$ entsteht auf dem Wasserbade aus 12 Thln. Phenylcumarin mit 40 Thln. Pyroschwefelsäure. Diese Sulfosäure ist in Wasser leicht löslich sowie an der Luft zerflieſslich; sie kann mittelst des Bleisalzes abgeschieden resp. gereinigt und endlich über Schwefelsäure getrocknet werden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 88 bis 89°; über Schwefelsäure verliert sie 2 Mol. Wasser. Das *Baryumsalz* (+ 4 $H_2O$) krystallisirt in weiſsen glänzenden, in Wasser leicht löslichen Prismen, die bei 120 bis 130° wasserfrei werden; das *Bleisalz* (+ 5 $H_2O$) in nadelförmigen, leicht gelb gefärbten, in Wasser gleichfalls leicht löslichen Prismen.

---

### Organometallverbindungen.

Die Arbeit von C. Pape (1) über *Siliciumpropylverbindungen* ist ausführlich in ein anderes Journal (2) übergegangen. Nachzutragen hieraus ist nur die Darstellung von *Siliciumtripropyloxyd* $Si(C_3H_7)_3{-}O{-}Si(C_3H_7)_3$, welches als Nebenproduct bei der Gewinnung von *Siliciumtripropylalkohol* auftritt. Im Uebrigen kann man es folgender Gleichung gemäſs durch Oxydation des *Silicodecans* mit rauchender (oder auch einfach concentrirter) Schwefelsäure bereiten : $2 SiH(C_3H_7)_3 + 2 H_2SO_4 = Si_2O(C_3H_7)_6 + 2 SO_2 + 3 H_2O$. Zu dem Ende bringt man letzteres tropfenweise in die Säure, erwärmt nach der Entbindung von schwefliger Säure mäſsig, bis das Silicodecan völlig in Lösung gegangen, gieſst in Wasser und trocknet und rectificirt das hierbei sich abscheidende Oel. Der neue Körper wurde dadurch (nicht ganz rein) vom Siedepunkte 280 bis 290° er-

(1) JB. f. 1881, 888. — (2) Ann. Chem. [illegible], 354.

halten; er stellt eine gelbliche, in Alkohol, Aether und concentrirter Schwefelsäure lösliche, in Wasser unlösliche Flüssigkeit vor.

G. Wagner (1) studirte das Verhalten von *zinkorganischen Verbindungen* gegen *Aldehyde* ausführlicher (2) und beschrieb die auf diesem Wege gewonnenen *secundären Alkohole* genauer. Zur Reaction mit *Zinkäthyl* dient am besten ein geräumiger Kolben, in welchen dasselbe direct hineindestillirt wird. In den Kolben ragt zugleich ein mit Hahn versehener Trichter und außerdem ein Ableitungsrohr zu einem mit Kohlensäure gefüllten Ballon. Das Ende der Reaction wird gewöhnlich daran erkannt, daſs beim Einblasen von Luft in den Kolben keine Nebel mehr zu bemerken sind. Hiernach läſst man noch etwas stehen, ehe man die nachfolgende Zersetzung mit Wasser vornimmt. Aus dem bereits beschriebenen *Aethylisobutylcarbinol* erhielt Er durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid den *Essigsäure-Aethylisobutylcarbinoläther* als leicht bewegliche, zwischen 162 und 164° (unter 750 mm) siedende, angenehm riechende Flüssigkeit. Durch Oxydation des Carbinols mittelst Kaliumdichromats und 10 procentiger Schwefelsäure erhielt Er *Aethylisobutylketon* vom Siedepunkt 137,5°, das mit Natriumdisulfit eine Verbindung nicht einging; da das Oxydationsgemisch in gröſserer Menge, als zur Bildung des Ketons erforderlich war, angewendet wurde, so erhielt Er auſser letzterem bei dem Proceſs noch Essigsäure und Valeriansäure, diese als einzige Oxydationsproducte des Ketons. Es gelang auch, letzteres *synthetisch* aus *Isovalerylchlorid* und Zinkäthyl zu bereiten. — Aus *Zinkäthyl* (122 g) und *Oenanthol* (110 g) gewann Er in analoger Weise, wie mittelst Valeraldehyd (2), jedoch unter Anwendung einer längeren Reactionsphase (2 Monate bei gewöhnlicher Temperatur) *Aethylhexylcarbinol* als eine dicke bei 194,5 bis 195° (unter 750 mm) siedende Flüssigkeit von unangenehmem Geruch und dem spec. Gewicht 0,839 bei 0° resp. 0,825 bei 20°. Der entsprechende

(1) Ber. (Ausz.) 1884, 314; Bull. soc. chim. [2] 42, 330 (Corresp.). — (2) JB. f. 1881, 502.

*Essigester* siedete bei 210 bis 211° (749 mm Druck). Bei der Oxydation mittelst Chromsäuregemisch geht dieses Carbinol in *Aethylhexylketon* über : eine bewegliche, angenehm riechende, bei 190° siedende Flüssigkeit, die man auch in fester Form (lange Prismen vom Schmelzpunkt — 8°) erhalten kann und die ebenfalls, wie das obige homologe Keton, mit Natriumdisulfid sich nicht vereinigt. Als Oxydationsproducte liefert das Aethylhexylketon : Oenanthylsäure, Capronsäure, Propionsäure und Essigsäure, hauptsächlich aber erstere und letztere, folgender Gleichung gemäfs : $C_2H_5-CO-C_6H_{13} + O_3 = C_7H_{14}O_2 + C_2H_4O_2$. — Zur Reaction mit *Acroleïn* giefst man dieses (im Ueberschufs) tropfenweise zum Zinkäthyl, das sich anfangs unter Zischen damit vereinigt, so lange bis es sich nicht mehr in der dickflüssig gewordenen Masse vertheilt. Man zersetzt nunmehr die Reactionsmasse sogleich mit kaltem Wasser, destillirt sodann diese ohne Säurezusatz und erhält auf die Weise im Destillat hauptsächlich *Aethylvinylcarbinol* $CH_2=CH-CH(OH, C_2H_5)$ nebst einer geringe Menge Nebenproducte, während die Hauptmasse der letzteren im Rückstande verbleibt. Das Aethylvinylcarbinol stellt eine farblose, dicke, bei 114 bis 114,5° siedende, nicht erstarrende Flüssigkeit vor; seine Bildungsgleichung aus der anfänglich entstehenden zinkorganischen Verbindung läfst sich schreiben : $CH_2=CH-CH(C_2H_5)-OZnC_2H_5 + 2 H_2O = CH_2=CH -CH(OH, C_2H_5) + Zn(OH)_2 + C_2H_6$. Sein *Essigester* $C_7H_{12}O_2$ siedet bei 132° (unter 748,3 mm) und besitzt einen Geruch nach getrockneten Himbeeren. — *Aethylphenylcarbinol* $C_6H_5-CHOH -C_2H_5$, welches bereits kurz (1) erwähnt wurde und das mittelst *Benzaldehyd* sich bildet, destillirt zunächst zwischen 219 und 220°, ist aber unter gewöhnlichem Luftdruck nicht unzersetzt rectificirbar. Es entsteht nach der folgenden, der obigen analogen Gleichung : $C_6H_5-CH(C_2H_5)-OZnC_2H_5 + 2 H_2O = C_6H_5 -CHOH-C_2H_5 + Zn(OH)_2 + C_2H_6$. Im Uebrigen repräsentirt es sich als dicke farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmem Zimmtgeruche, welche unter 87 mm Druck con-

(1) JB. f. 1881, 502.

stant bei 143° siedet und das spec. Gewicht 1,016 bei 0°, sowie 0,994 bei 23° zeigt. Durch Behandlung dieses Alkohols mit Phosphorpentachlorid entstand ein Chlorid, das beim Destilliren unter Bildung (neben anderen Kohlenwasserstoffen) von *Allylbenzol* (1) sich zersetzte; bei der Oxydation des ersteren bildete sich *Aethylphenylketon*, eine bewegliche, stark lichtbrechende sowie fluorescirende, bei 215,5° (unter 750 mm) siedende, in großen, bei 18,5° schmelzenden Tafeln krystallisirende Verbindung, die mit Natriumdisulfit sich nicht verbindet. — Auch mit *Zinkpropyl* wurden Versuche angestellt; läßt man zu demselben (51 g), welches sich in einem mit Wasser von Zimmertemperatur gefüllten Kolben befindet, *Oenanthol* (37 g) in einem feinen Strahle zufließen (wobei eine geringe Gasentbindung statthat), stellt sodann die Masse 3 Wochen hindurch beiseite, zersetzt danach dieselbe mit Wasser und fractionirt das nunmehr aufschwimmende Oel (40 g), so erhält man neben normalem *Heptylalkohol* (2) einen Alkohol : *Propylhexylcarbinol*. Letzteres ist eine dickflüssige, angenehm riechende, in Wasser kaum lösliche Substanz, welche durch Oxydation mit dem Chromsäuregemisch *Propylhexylketon* liefert vom Siedepunkt 206 bis 207° (unter 753 mm) und dem Erstarrungspunkt unterhalb —9,5°. Auch dieses Keton giebt wie die obigen keine Verbindung mit Natriumdisulfit; oxydirt man es weiter mit dem Chromsäuregemisch, so lassen sich unter den Producten wesentlich Oenanthylsäure und Propionsäure neben (wahrscheinlich) Capron- und normale Buttersäure auffinden. — Mit *Acetaldehyd* bildet Zinkpropyl ein Product, das nach achttägigem Hinstellen zur Zersetzung mit Wasser tauglich war und hierdurch wesentlich *Methylpropylcarbinol* (3) neben Aethylalkohol ergab.

M. Seidel (4) fand, daß sich durch Erhitzen von *Quecksilberdiäthyl* mit einer genügenden Menge concentrirter Chamäleonlösung am Rückflußkühler *Aethylquecksilberoxydhydrat* $C_2H_5$–Hg–OH bildete (5), welches selbst nicht näher untersucht

(1) JB. f. 1878, 859. — (2) JB. f. 1873, 346. — (3) JB. f. 1876, 346. — (4) J. pr. Chem. [2] 29, 134. — (5) Siehe Otto, nächste Seite.

wurde, das aber mittelst Salzsäure aus der vom Mangansuperoxyd abfiltrirten Flüssigkeit in Form des bekannten *Aethylquecksilberchlorids* $C_2H_5HgCl$ sich abschied. — Analog entstand aus *Quecksilberdimethyl* mit Chamäleon und Salzsäure *Methylquecksilberchlorid* $CH_3HgCl$, ein in glänzenden, bei 170° schmelzenden Blättchen krystallisirender Körper.

Nach einer Berichtigung von R. Otto (1) beruht die Entstehung von *Oxyquecksilberphenylhydroxyd* $C_6H_5$–Hg–O–OH (2) aus dem von Dreher und Otto (3) dargestellten *Quecksilberdiphenyl* mittelst Permanganat auf einem Irrthum. Vielmehr entsteht bei dieser Reaction *Quecksilbermonophenylchlorid* (4), was dadurch möglich ist, dafs das dabei anfänglich auftretende *Quecksilbermonophenylhydroxyd* $C_6H_5$–Hg–OH durch die zur Fällung benutzte Salzsäure zerlegt wird. — Aus *Quecksilberditolyl* (5) bildet sich beim Kochen mit einer wässerigen Lösung von Kaliumpermanganat die analoge Base : *Quecksilbermonotolylhydroxyd* $C_7H_7$–Hg–OH, die durch Salzsäure als *Quecksilbermonotolylchlorid* $C_7H_7$–Hg–Cl gefällt wird (neben Oxalsäure und Kohlensäure). Beide Quecksilberverbindungen wurden bis jetzt nicht näher beschrieben.

O. W. Fischer (6) hat die zuerst von Kuhlmann (7), später von Lewy (8) sowie Girard und Chapoteaut (9) erhaltene *Zinnverbindung* aus *Aethylalkohol* mittelst Zinnchlorid näher untersucht. Zur Darstellung wurden 20 Thle. wasserfreies Zinntetrachlorid mit 14 Thln. absolutem Alkohol unter Abkühlung (mit Wasser) allmählich zusammengebracht. Bei der Reaction entweichen Salzsäure und Chloräthyl; später scheidet sich eine reichliche Menge weifser rhombischer Blättchen ab, die mit thunlichster Geschwindigkeit abgesaugt, mit Alkohol gewaschen, auf Thonplatten gestrichen und über Kalk und Thon-

(1) J. pr. Chem. [2] 29, 136. — (2) JB. f. 1869, 892; dort fälschlich als Oxyquecksilberphenyl $C_6H_5HgOH$ bezeichnet. — (3) Daselbst, 388. — (4) Daselbst, 390. — (5) JB. f. 1870, 532. — (6) Monatsh. Chem. 5, 426; Wien. Acad. Ber. (2. Abth.) 90, 255. — (7) Ann. Chem. Pharm. 33, 97, 192. — (8) J. pr. Chem. 36, 146. — (9) JB. f. 1867, 587 f.

platten getrocknet werden müssen. Dieselben besitzen die Zusammensetzung $SnCl_3$–$OC_2H_5 . C_2H_6O$, lösen sich leicht in Alkohol und Aether und können aus ersterem gut umkrystallisirt werden. KaltesWasser löst die Substanz schwer, heifses leichter, aber unter Zersetzung; durch Alkali wird sie in ein Gemenge von Zinnoxyd und Zinnoxychlorid zerlegt; sie besitzt keinen einheitlichen Schmelzpunkt, da sie sich beim Erhitzen zersetzt. — Bringt man das Zinnchlorid (10 g) nicht allein mit dem Alkohol, sondern zugleich mit Natrium (3,5 g), welches letzere zuförderst in absolutem Alkohol gelöst war, zusammen, so erhält man neben einer Fällung (aus Chlornatrium und etwas Zinnoxyd bestehend) eine Lösung, die eine neue *Zinnverbindung* der Formel $Sn[OC_2H_5$–, $(OH)_3]$ einschliefst. Letztere wurde nicht rein, sondern nur, durch Eintrocknen des Filtrats über Schwefelsäure, in Form einer schwach gelblichen amorphen, nunmehr in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen Masse gewonnen. Dieselbe zersetzt sich schon durch längeres Waschen mit Wasser; aus der wässerigen Lösung von Kuhlmann's Salz, durch Umsetzung mittelst Kalilauge, kann sie nicht erhalten werden, vielmehr trat bei einer solchen Reaction eine Fällung von Zinnhydroxyd auf. Es scheint indefs umgekehrt mittelst Salzsäure aus der Verbindung $Sn[OC_2H_5, (OH)_3]$ das Kuhlmann'sche Salz erhalten werden zu können.

---

### Organische Phosphor- und Antimonverbindungen.

A. Geuther (1) erhielt in Gemeinschaft mit O. Hergt (1) aus den bei der Bereitung von *Phosphorigsäure-Aethyläther* abfallenden Nebenproducten einen *Phosphorsäureäther* der empirischen Formel $C_7H_{18}PO_4$, dem Sie die Molekularformel $C_{14}H_{36}P_2O_8$ resp. die Constitutionsformel $P\equiv(OC_2H_5)_4$–O–$P\equiv[(OC_2H_5)_3, H]$ beilegen. Um diese Verbindung zu bereiten, mufs man einen Ueberschufs

(1) Ann. Chem. 224, 274.

von Natriumalkoholat und zwar alkoholfreiem (durch Erhitzen des Einwirkungsproductes von Natrium auf absoluten Alkohol im Oelbade bei 180° in einem Strom trocknen Wasserstoffgases erhalten) anwenden (134,5 g), in einer Retorte am Rückflufskühler mit Aether übergiefsen, durch einen Scheidetrichter mit dem gleichen Volum Aether gemischtes Phosphortrichlorid (80,6 g) hinzubringen, nach Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur auf dem Wasserbade eine halbe Stunde hindurch erhitzen, im Wasserstoffstrome abdestilliren und später rectificiren. Man sammelt zunächst das zwischen 150 und 160°, sodann das bei 155 bis 157° Destillirende. Letzteres stellt die reine neue Verbindung vor, welche im Uebrigen eine farblose, eigenthümlich ätherisch riechende Flüssigkeit ist vom spec. Gewicht 0,960 bei 14°. Dieselbe zersetzt sich beim Destilliren allmählich in Alkohol, Phosphorigsäure- und Phosphorsäureäther. Salpetersäure bildet aus ihr phosphorige Säure und Phosphorsäure, Natronhydrat Phosphorsäure. Als Bildungsgleichung kann die folgende gelten: $10\,P(OC_2H_5)_3 + 6\,C_2H_5ONa = 3\,P_2O_8C_{14}H_{36} + PO_3C_2H_5Na_2 + 3\,C_2H_6O + 6\,C_2H_4$; wonach also Aethylphosphine, welche in der That nachgewiesen werden konnten, bei der Darstellung des neuen Aethers entstehen.

M. Rapp (1) berichtete über *Phenyl-* und *Kresylester* der *Phosphorsäure* sowie deren Nitroderivate. Für die Phenylphosphorsäuren und ihre Derivate fand Er im Allgemeinen die Angaben von Jacobsen (2) bestätigt, nur siedet nach Ihm das *Diphenylphosphorsäurechlorid*, statt bei 314° (wie Jacobsen angab) bei 275°. Die *Diphenylphosphorsäure* ferner erhielt Er im festen Zustande dadurch, dafs Er zu der öligen Säure eine kleine Menge ihres Natriumsalzes brachte. Sie zeigt sodann den Schmelzpunkt 56°; in Wasser ist sie nicht, dagegen in anderen Mitteln leicht löslich. *Mononitromonophenylphosphorsäure* $PO[OC_6H_4NO_2, (OH)_2]$ bildet sich durch Eintragen von Monophenylphosphorsäure in gut gekühlte Salpetersäure. Man verdampft später den Ueberschufs der letzteren auf dem Wasserbade unter allmählichem Zusatz von Alkohol derart, dafs aus

(1) Ann. Chem. 224, 156. — (2) JB. f. 1875, 750.

der nunmehr säurefreien Lösung der Körper auskrystallisiren kann. Derselbe erscheint nach wiederholtem Umkrystallisiren aus heifsem Wasser in schwach gelb gefärbten Blättchen vom Schmelzpunkt 112°, die in den üblichen Mitteln löslich sind. Beim Erwärmen mit Kalihydrat auf dem Wasserbade geht er neben Phosphorsäure in p-Nitrophenol über; concentrirte Salpetersäure (1,5 spec. Gewicht) bildet daraus, ebenfalls neben Phosphorsäure, Pikrinsäure. — *Dinitrodiphenylphosphorsäure* $PO(OC_6H_4NO_2)_2OH$ entsteht analog der obigen Mononitroverbindung aus Diphenylphosphorsäure, indefs neben p-Nitrophenol und Pikrinsäure, die sich in der Mutterlauge befanden, während die neue Verbindung nach dem Zugiefsen von Wasser zum Nitrirungsproduct ausfiel. Dieselbe wurde aus Alkohol in büschelförmig vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 133,5° erhalten, die auch in Aether und Benzol löslich sind. Durch Kalihydrat oder Salzsäure liefert sie wie das Mononitroderivat p-Nitrophenol. Ein, wie es scheint, besseres Darstellungsverfahren besteht darin, dafs man die Diphenylphosphorsäure in Alkohol löst, in einer flachen Schale langsam mit Salpetersäure versetzt und über Schwefelsäure im Vacuum allmählich das Dinitroproduct auskrystallisiren läfst. — *Tri-p-nitrotriphenylphosphorsäure* $PO(OC_6H_4NO_2)_3$ *(Phosphorsäure-Tri-p-nitrophenyläther)*, oder, wie der Körper nicht ganz richtig bezeichnet wird, *Tri-p-nitrotriphenylphosphorsäureäther* (1), fällt aus dem Nitrirungsproduct des Phosphorsäure-Phenyläthers durch Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht mittelst Wasser ohne Nebenproducte aus. Da er in kaltem Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol unlöslich ist, so wurde aus heifsem Eisessig gereinigt, aus welchem er in kleinen schiefen Säulen (oder Warzen) vom Schmelzpunkt 155° krystallisirt. Mittelst Kalihydrat liefert er wie die obigen Verbindungen p-Nitrophenol. Erwärmt man den Phosphorsäure-Tri-p-nitrophenyläther längere Zeit mit Al-

(1) Vgl. Engelhardt und Latschinoff, JB. f. 1870, 541, phosphors. o-Nitrophenol (jetzt p-Nitrophenol), woselbst fälschlich die Formel $[(C_6H_4NO_2)]PO_4$ statt $[C_6H_4(NO_2)]_3PO_4$ steht.

kohol am Rückflufskühler, so geht er in einen Körper der Formel $PO[(OC_6H_4NO_2)_2, OC_2H_5]$ über, welcher *Di-p-nitrodiphenylphosphorsäure-Aethyläther* benannt wurde, zweckmäfsiger aber als *Phosphorsäure-Aethyl-di-p-nitrophenyläther* zu bezeichnen wäre. Er entsteht nach der Gleichung : $PO(OC_6H_4NO_2)_3 + C_2H_5OH = PO[(OC_6H_4NO_2)_2, OC_2H_5] + C_6H_4(NO_2, OH)$; aus seiner alkoholischen Lösung scheidet er sich in weifsen, bei 135° schmelzenden Nadeln aus, die in Aether, Benzol und Chloroform nicht, dagegen in Alkohol und Eisessig löslich sind, sowie mit Kalihydrat p-Nitrophenol liefern. Es gelang auch, diesen Ester synthetisch aus *p-Mononitrophenol* resp. wasserfreiem p-Nitrophenolkalium (26,5 g) und Phosphoroxychlorid (8 g) derart zu bereiten, dafs man jenes mit letzterem unter guter Kühlung langsam versetzt, sowie später die Masse auf dem Wasserbade erhitzt. Die resultirende grauweifse Substanz wird längere Zeit mit Wasser ausgekocht und danach der Rückstand aus Eisessig umkrystallisirt (aus *o-Mononitrophenol* liefs sich mittelst Phosphoroxychlorid eine entsprechende Verbindung nicht erhalten). — Auch p-Kresylphosphorsäuren wurden von Ihm dargestellt : Mono-p-kresylphosphorsäure bildet sich durch Zersetzung von *Mono-p-kresylphosphorsäurechlorid* $PO(OC_6H_4CH_3)Cl_2$, welches letztere auf die Art entstand, dafs zu 160 g Phosphoroxychlorid innerhalb einer tubulirten Retorte am Rückflufskühler unter Erhitzen (während 6 Stunden) 108 g *p-Kresol* langsam hinzugefügt wurden. Es entweicht reichlich Salzsäure, später wird das verbleibende braune Oel rectificirt, wodurch das neue Chlorid als eine bei 255° unter 735 mm Druck siedende lichtbrechende, farblose Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruch gewonnen werden kann, die selbst bei — 79° nicht erstarrt. Aus dieser (56 g) bereitet man *Mono-p-kresylphosphorsäure* $PO[OC_6H_4CH_3, (OH)_2]$ durch Uebergiefsen und sodann gelindes Erwärmen mit Wasser (9 g). Man verdampft nach der Reaction auf dem Wasserbade, stellt das Ganze in eine Kältemischung, prefst den entstandenen Krystallkuchen ab und krystallisirt ihn mehrfach aus Chloroform um. Die Kresylphosphorsäure erscheint auf die Art in fettig anzufühlenden Blättchen vom

Schmelzpunkt 116°, die in Alkohol, Aether und Wasser leicht, in Benzol und Chloroform schwer löslich sind. *Tri-p-kresylphosphorsäureäther* (besser *Phosphorsäure-Tri-p-kresyläther*) PO $(OC_6H_4CH_3)_3$ verbleibt bei der Bereitung des Monophenylphosphorsäurechlorids als harziges Oel im Destillationsrückstand; zu seiner Darstellung (1) operirt man indeſs zweckmäſsig mit 320 g p-Kresol und 150 g Phosphoroxychlorid am Rückfluſskühler, resp. bis zum Entweichen der Salzsäure, läſst das verbleibende braune Oel erstarren, behandelt den Kuchen zur Entfernung harziger Theile mit verdünnter Natronlauge und krystallisirt wiederholt aus Alkohol um. Oder man destillirt den braunen Krystallkuchen aus dem Vacuum ohne Thermometer. Dieser Phosphorsäure-Kresyläther ist in Wasser nicht, in anderen Mitteln sehr leicht löslich; er schmilzt bei 76° (nicht, wie A. Wolkow (2) angab, bei 69°). Die Nitrirung dieser p-Kresylphosphorsäuren gelang nicht; bei der Einwirkung von Salpetersäure trat Zersetzung ein. Auch die versuchte Synthese von Nitro-p-kresylphosphorsäuren mittelst der Nitrokresole hatte keinen Erfolg. — Endlich stellte Er noch *Tri-o-kresylphosphorsäureäther* (besser *Phosphorsäure-Tri-o-kresyläther*) mittelst Eintragen von 320 g o-Kresol (aus o-Toluidin mittelst der Diazoverbindung gewonnen) in 150 g Phosphoroxychlorid dar. Zur Vermeidung der Bildung harziger Producte wird während des Erhitzens (auf dem Wasserbade) Kohlensäure in die Masse eingeleitet. Die resultirende bräunliche Flüssigkeit ist sodann im Vacuum zu destilliren, wonach man die reine Verbindung als gelblich gefärbtes, schweres Oel erhält, das in Aether, Benzol und Alkohol löslich ist. Durch Behandlung mit Salpetersäure in Eisessig liefert dieser Ester kein einfaches Nitrirungsproduct, sondern 1, 2, 3 *Mononitro-o-kresol* (3) (Schmelzpunkt 70°). Versuche zur synthetischen Darstellung eines Nitro-o-kresylphosphats gaben gleichfalls ein negatives Resultat. Als Er dementsprechend *o-Kresol* nitrirte, erhielt Er neben dem von Hof-

(1) Vgl. die Darstellung des identischen phosphors. α-Kresols von A. Wolkow, JB. f. 1870, 742. — (2) Daselbst. — (3) JB. f. 1881, 563.

mann und v. Miller (1) beschriebenen Mononitro-o-kresol ein bei 86° schmelzendes Dinitroderivat, welches mit dem von Nölting und Salis (2) dargestellten *Dinitro-o-kresol* identisch zu sein scheint (3).

J. de Girard (4) hat Seine Untersuchungen (5) über die Einwirkung von Phosphorwasserstoff resp. *Jodphosphonium* auf *Aldehyde* weiter ausgedehnt und kam auf die Weise zu einer allgemeinen Darstellung von *Phosphinen*, die von den Aldehyden sich ableiten. Auf *Acetaldehyd* wirkt Jodphosphonium zunächst polymerisirend unter Bildung von *Paraldehyd;* letzterer (52 g) vereinigt sich sodann mit dem Jodphosphonium zu der Verbindung $(C_2H_4O)_4 . PH_4J$ : *Tetrahydrooxäthylidenphosphoniumjodür,* welche nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform kleine weiſse ziemlich harte Prismen bildet, die in letzterem schwer, in Alkohol sowie Wasser sehr leicht, fast nicht in Aether löslich sind. Der Körper schmilzt bei 64 bis 65°; er zersetzt sich schon beim Aufbewahren, sehr leicht beim Erhitzen unter Abgabe von Jodwasserstoff, sowie beim Kochen mit Wasser unter Entbindung von Phosphorwasserstoff. Durch Behandeln mit Kalilauge läſst er sich in *Tetrahydroxäthylidenphosphin* $(C_2H_4O)_4 . PH_3$ verwandeln. Man stellt dasselbe auf die Art dar, daſs man das Rohproduct von der Vereinigung des Jodphosphoniums mit Paraldehyd, nach dem Waschen mit Aether, in wenig Wasser löst, das drei- bis vierfache Volumen Aether und nunmehr unter Abkühlen soviel Kalilauge hinzufügt, daſs das Jod gebunden wird. Die sodann unter Umschütteln erhaltene ätherische Lösung hinterläſst beim Abdestilliren des Lösungsmittels ein Oel, das allmählich über Schwefelsäure rhomboëdrische Krystalle der neuen Verbindung ausscheidet, welche sich nach dem Abwaschen mit Aether sowie Abpressen zwischen Papier als rein erwies. Dieselbe löst sich leicht in Wasser und Alkohol, wenig in Chloroform und Aether; die wässerige Lösung giebt

(1) JB. f. 1881, 563. — (2) Daselbst, 564. — (3) Vgl. Hofmann und v. Miller, JB. f. 1881, 562. — (4) Ann. chim. phys. [6] **2**, 5 bis 66. — (5) JB. f. 1880, 694 f.; f. 1882, 732.

mit ammoniakalischem Silbernitrat sofort einen Silberspiegel, durch Salpetersäure wird sie leicht oxydirt, durch Erhitzen mit concentrirter Kalilauge in Aldehyd und Phosphorwasserstoff zerlegt unter gleichzeitiger Bildung von unterphosphoriger Säure, Silberoxyd bildet damit beim Kochen Essigsäure und Phosphorsäure. — Eine ganz analoge Verbindung wie Acetaldehyd giebt *Propionaldehyd* mit Jodphosphonium. Zu ihrer Bereitung fügt man 8 g Phosphoniumjodid zu 12 g durch Eis und Kochsalz abgekühltem Propionaldehyd. Nach der Reaction wird Aether hinzugefügt und geschüttelt, wonach eine weifse, in diesem unlösliche Masse sich abscheidet, aus welcher man durch Auskochen mit Chloroform die reine Substanz *(Tetrahydroxypropylidenphosphoniumjodür)* der Formel $(C_3H_6O)_4 . PH_4J$ erhält, die sich aus jenem in rhomboëdrischen Lamellen absetzt. Dieses Jodür schmilzt zwischen 95 und 96°, anscheinend ohne Veränderung; in Alkohol ist es leicht, in Aether wenig löslich. Behandelt man es mit Kalilauge sowie später, nach der Zersetzung, mit Aether, so läfst sich aus der ätherischen Lösung eine Flüssigkeit gewinnen, die über Schwefelsäure syrupös wird, ohne zu krystallisiren und welche *Trihydroxypropylidenphosphoniumhydrat* $(C_3H_6O)_3PH_4OH$ repräsentirt. Dasselbe ist auch in Alkohol löslich, in Wasser nur wenig; mit ammoniakalischem Silbernitrat giebt es einen Silberspiegel; durch längere Einwirkung von Natronlauge giebt es unter Entbindung von Wasserstoff Propionaldehyd und unterphosphorige Säure. — Aus *Isobutylaldehyd* (10 g) läfst sich in analoger Weise durch Jodphosphonium (5 g) eine Substanz erhalten, die indefs nicht gereinigt werden konnte und aus einem Gemenge der Verbindungen $(C_4H_8O)_4 . PH_4J$ und $(C_4H_8O)_5 . PH_4J$ bestand. — Die Verbindung von *Valeraldehyd* (30 g) mit Jodphosphonium (11 g), welche übrigens durchaus der obigen Methode analog bereitet wurde, ist bereits (1) beschrieben worden. Sie *(Tetrahydroxyamylidenphosphoniumjodür)* wird aus ätherischer Lösung gleich rein erhalten (Schmelzpunkt 119°). Durch heifse Kalilauge zer-

(1) JB. f. 1882, 782.

legt sie sich unter Entstehung von Hypophosphit (neben Phosphorwasserstoff) und Valeraldehyd; bei gewöhnlicher Temperatur bildet jedoch Kali aus ihr analog den obigen entsprechenden Verbindungen *Trihydroxyamylidenphosphoniumhydrat* $(C_5H_{10}O)_3 . PH_4OH$. Zur Darstellung des letzteren fügt man dem Jodür nebst der Lauge noch Aether hinzu, wonach unter Umrühren letzteres sich rasch auflöst. Danach decantirt man den Aether, schüttelt mit diesem noch wiederholt aus und destillirt ihn ab. Der halbflüssige Destillationsrückstand mufs dann in obiger Weise wiederum mit Kali und Aether behandelt und die nunmehr resultirende ätherische Lösung neben Schwefelsäure verdunstet werden. Diese hinterläfst eine krystallinische Masse, die aus Aether umkrystallisirt wird, wonach sie das reine Hydrat vorstellt. Dasselbe zeigt harte weifse, bei 125 bis 126° schmelzende Prismen, die bis 160° ohne Veränderung erhitzt werden können, in Wasser unlöslich sind und ammoniakalische Silberlösung reduciren. — Aus *Oenanthol* (17 g) und Jodphosphonium (6 g) entstand in obiger Weise ein Product, das nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform sowie späterem sorgfältigem Auswaschen mit Aether sich als *Tetrahydroxyönanthylidenphosphoniumjodür* $(C_7H_{14}O)_4 . PH_4J$ herausstellte. Es ist ein sehr weifser, aus zarten Lamellen bestehender, bei 120 bis 122° schmelzender Körper, der nicht in Wasser, wenig in Aether und reichlich löslich in Alkohol ist und mit Kalilauge sich zersetzt. — *Chloral* (12 g) liefert mit Jodphosphonium (8 g) unter späterer Hinzufügung von Aether keine Phosphoniumverbindung, sondern sogleich ein Phosphin $(CCl_3CHO)_2 . PH_3$, welches Er fälschlich als *Dihydroxychloralphosphin* bezeichnet, welches aber *Dichloralphosphin* zu benennen wäre *(F.)*. Um es rein zu gewinnen, mufs man das in Aether gelöste Rohproduct neben Schwefelsäure unter einer Glocke verdunsten lassen, wobei sich eine grofse Menge Jodwasserstoff entbindet sowie eine Krystallmasse allmählich sich abscheidet. Diese ist dann mit Aether zu waschen und abzupressen. Das reine Phosphin krystallisirt in kleinen harten weifsen Prismen, die unter Zersetzung und Bildung der Verbindung $(CCl_3CHO)_3PH_3$ bei 143° schmelzen,

bei gewöhnlicher Temperatur aber beständig sind. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, in Wasser wenig; die wässerige Lösung wird durch Silbernitrat schwarz, aber ohne Bildung eines Spiegels, gefällt; durch concentrirte Natronlauge wird es in Chlorwasserstoff, unterphosphorige Säure, Ameisensäure und Wasserstoff zerlegt. — *Butylchloral* (16 g) giebt mit Jodphosphonium (8 g) in der mehrfach erwähnten Art *Dibutylchloralphosphin* $(C_4Cl_3H_5O)_2 . PH_3$ (von Ihm *Dihydroxybutylchloralphosphin* benannt), eine dem Dichloralphosphin völlig analoge Substanz, die auch wie dieses zu reinigen ist. Sie erscheint gleichfalls in weifsen harten Prismen, schmilzt bei 96°, anscheinend ohne Zersetzung, löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, nicht in Wasser und wird durch Natronlauge zu *Dichlorpropylen* und Ameisensäure, neben unterphosphoriger Säure, Chlorwasserstoff und Wasserstoff zersetzt. — Die Verbindungen von *Benzaldehyd* sowie *Salicylaldehyd* mit Jodphosphonium wurden nicht im krystallinischen resp. analysirbaren Zustande erhalten; auch die Einwirkung von Jodphosphonium (16 g) auf *Aceton* (23 g) ergab keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemenge von wahrscheinlich $(CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3)_2PH_4J$ + $(CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3)_3PH_4J$. — Es scheint, dafs die obigen *Phosphine* resp. Phosphoniumjodüre keine molekularen Verbindungen, sondern Verbindungen des fünfwerthigen Phosphors repräsentiren, wonach also dem Tetrahydroxäthylidenphosphoniumjodür die Formel $(CH_3\text{-}CHOH\text{-})_4{\equiv}PJ$, resp. dem Tetrahydroxäthylidenphosphin die entsprechende $[(CH_3\text{-}CHOH\text{-})_3, CH_3\text{-}C(OH){=}]{\equiv}P$ und den übrigen Verbindungen analoge Formeln zukämen.

W. Fossek (1) hat zur Darstellung von *Oxyphosphinsäuren*, welche aus *Aldehyden* und Phosphortrichlorid (2) entstehen, folgende allgemeine Vorschrift gegeben. Man läfst in den Aldehyd (4 Mol.) anfangs tropfenweise, später rascher unter Umschwenken und Kühlung Phosphortrichlorid (1 Mol.) einfliefsen, giefst die resultirende dickflüssige, farblose, gelbe oder braune ölige Masse in die 20fache Menge Wasser, hebt nach der Ver-

(1) Monatsh. Chem. 5, 627. — (2) Dieser JB. S. 1036.

theilung die obenauf schwimmende (unveränderten Aldehyd enthaltende) Schicht ab und dampft die wässerige Lösung auf dem Wasserbade ein, wodurch die Oxyphosphinsäure als krystallinischer Kuchen verbleibt. Die derart aus *Valeraldehyd* erhaltene *Oxyisoamylphosphinsäure* $C_5H_{13}PO_4$ krystallisirt durch langsames Verdunstenlassen einer alkoholisch-wässerigen Lösung nach v. Zepharovich in monoklinen sechsseitigen, sehr dünnen Täfelchen oder Schüppchen mit vier ebenen Winkeln von 119°1′ und zwei von 121°58′. Dieselben lassen sich als Combinationen von (001)0P, (110)∞P und $(\bar{1}01)P\infty$ deuten. Der Normal-Winkel (001) : $(\bar{1}01)$ beträgt annähernd 78°41′, der Winkel (001) : (110) circa 82°49′. Die Säure schmilzt bei 183 bis 184°. Das mittelst Barytwasser bereitete *saure Baryumsalz* $(C_5H_{12}PO_4)_2Ba$ fällt aus der mit Alkohol versetzten Lösung in Sternchen aus, während das durch völlige Neutralisation erhaltene *neutrale Baryumsalz* $C_5H_{11}PO_4Ba . 2H_2O$ durch Erhitzen ihrer Lösung als körnig krystallinischer Niederschlag sich abscheidet. Dieses Salz ist zum Unterschiede von dem vorhergehenden in kaltem Wasser löslicher als in heifsem; man reinigt es daher durch Auswaschen mit siedendem letzterem. Durch Silbernitrat giebt die Säure in ammoniakalischer Lösung das neutrale *Silbersalz* $C_5H_{11}PO_4Ag_2$ in Form eines weifsen, in Salpetersäure und Ammoniak leicht löslichen Niederschlags. Das *Bleisalz* (mittelst Bleiacetat) $C_5H_{11}PO_4Pb$ ist ebenfalls ein Niederschlag und in Essigsäure unlöslich. — Trägt man die Oxyisoamylphosphinsäure (13 g) in Phosphorpentachlorid (52 g) unter Kühlung ein und erwärmt nach verlaufener Reaction allmählich zum Sieden, worin die Masse 6 Stunden hindurch verbleibt, destillirt danach zunächst das entstandene Phosphoroxychlorid ab und hernach im Vacuum den Rest, so erhält man ein unter 22 mm bei 134 bis 140° übergehendes Oel, welches sich als ein nicht völlig reines *Chlorid* der Formel $C_5H_{10}POCl_3$ erwies. Gegen Salpetersäure, Königswasser und namentlich Kalilauge ist die Phosphinsäure sehr beständig, durch Permanganat wird sie indefs beim Sieden in wässeriger Lösung leicht zu Valeraldehyd und Phosphorigsäure zerlegt, welche letztere sodann in Phosphorsäure übergeht.

Diese Zersetzungsproducte treten auch bei der trocknen Destillation der neuen Säure auf. Als Ausdruck ihrer *Constitution* wurde ihr die Formel $C_4H_9$–CH(OH)–PO$(OH)_2$ beigelegt, welche namentlich leicht die Zerlegung in Valeraldehyd und phosphorige Säure zum Ausdruck bringt. — Die analog nach obiger Angabe aus *Isobutyraldehyd* bereitete *Oxyisobutylphosphinsäure* $C_3H_7$–CH(OH)–PO$(OH)_2$ krystallisirt aus schwach alkoholischer Lösung nach Messungen von v. Zepharovich im rhombischen System : a : b : c = 0,9715 : 1 : 3,9383. Formen : a(100)$\infty\bar{P}\infty$, c(001)0P, r(101)$\bar{P}\infty$, o(111)P, e(122)$\check{P}$2. Es sind dicktafelige Combinationen der vorwaltenden Flächen 0P und P mit untergeordnetem $\check{P}$2, welche sehr vollkommen nach 0P spaltbar sind. Gemessene Winkel : o : c = 79°58′, o : o″ = 86°39′. Die Säure schmilzt bei 168 bis 169°; das *saure Baryumsalz* besitzt die Formel $(C_4H_{10}PO_4)_2Ba$, das *neutrale* $C_4H_9PO_4Ba$. In ihrem Verhalten gegen Kalilauge, Permanganat und beim Erhitzen gleicht sie durchaus der Oxyisoamylphosphinsäure.

A. Michaëlis (1) liefs zur Bereitung von *Diacetonylphosphorchlorür* $(CH_3COCH_2)_2PCl$ Chloraluminium (10 g) auf ein Gemisch von Phosphorchlorür (250 g) und Aceton (2 bis 2½ Vol. auf 1 Vol. $PCl_3$) wirken. Man operirt am Rückflufskühler anfangs unter zeitweiligem Kühlen des Reactionsgefäfses, später unter Erwärmen zur Austreibung der Salzsäure. Die erhaltene dicke ölige Flüssigkeit wird mit Petroleumäther ausgeschüttelt, dieser abdestillirt und der Rückstand fractionirt : wonach man den neuen Körper als eine bei 235° (nicht völlig unzersetzt) siedende Flüssigkeit gewinnt. Dieselbe ist farblos oder schwach gelb, besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch und ist mit Wasser, namentlich heifsem, zersetzbar; so dafs beim Eindampfen der wässerigen Lösung auf dem Wasserbade eine beim Erkalten zu langen Nadeln erstarrende Flüssigkeit hinterblieb, welche letztere nach dem Umkrystallisiren aus Wasser die Formel $C_6H_{13}PO_4 . H_2O$ besafsen. Sie sind als *diacetonylphosphinige Säure* $(CH_3COCH_2)_2P[H, (OH)_2]$ anzusprechen und

(1) Ber. 1884, 1278.

nach der Gleichung $(CH_3COCH_2)_2PCl + 2H_2O = (CH_3COCH_2)_2 P[H, (OH)_2] + HCl$ entstanden. Dieselbe schmilzt unter Verlust von Wasser bei 53 bis 54° (1). Durch Brom und Permanganat wird sie oxydirt, gegen rauchende Salpetersäure ist sie selbst bei 120° ziemlich beständig. Ihr *Silbersalz* $C_6H_{11}Ag_2O_4$ ist etwas in heifsem Wasser, aber unter Zersetzung, löslich.

A. Michaëlis und H. v. Soden (2) haben *Nitro-* und *Amidoderivate* des *Triphenylphosphins* (3) dargestellt, welches letztere Sie auch durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von *Monochlorbenzol* (3 Mol.), das mit dem vierfachen Volumen wasserfreien Aethers verdünnt war, und Phosphorchlorür (1 Mol.) bereiten konnten. Durch Eintragen dieses Triphenylphosphins in rauchende Salpetersäure erhält man eine Lösung, welche durch kaltes Wasser eine ölige, bald erstarrende Substanz abscheidet: ein Gemisch von *Triphenylphosphinnitrat* $(C_6H_5)_3P(NO_3)_2$ und *Triphenylphosphoniumhydroxyd* (4), welches beim Liegen an der Luft völlig in letzteres Hydroxyd übergeht. Besser gewinnt man das Nitrat durch Eindampfen der Lösung von Triphenylphosphin in rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade, und zwar als gelbe krystallinische Masse, welche nach achttägigem Stehen über gelöschtem Kalk sowie concentrirte Schwefelsäure in ein basisches Nitrat *(Triphenylphosphinoxydnitrat)* $(C_6H_5)_3P (OH, NO_3)$ übergegangen war. Dieses schmilzt bei 75°. — Bei Anwendung eines Gemisches von Schwefelsäure und Salpetersäure gelingt es, den Phenylrest zu nitriren, aber unter gleichzeitiger Oxydation des Phosphins zu Oxyd, weshalb nicht dieses, sondern sogleich das *Triphenylphosphoniumhydroxyd* (5) zur Reaction kam. Zur Darstellung des letzteren empfiehlt es sich, unter Wasser befindliches Triphenylphosphin allmählich mit der entsprechenden Menge Brom zu versetzen und die erhaltene rothbraune Masse bis zur Entfärbung mit concentrirter Natronlauge zu kochen. Nach dem Erkalten wird das erstarrte Hydroxyd mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. [Dasselbe giebt

(1) Ber. 1884, 1275 steht 63 bis 54°. — (2) Ber. 1884, 921. — (3) JB. f. 1882, 1055 f. — (4) Daselbst, 1056. — (5) Daselbst.

beim Erhitzen das Hydratwasser ab; das zurückbleibende Oxyd läfst sich (oberhalb 360°) unzersetzt destilliren.] Werden 5 Thle. desselben in ein kalt gehaltenes Gemisch von 10 Thln. rauchender Salpetersäure und 25 Thln. concentrirter Schwefelsäure eingetragen derart, dafs die Reactionstemperatur 15 bis 20° nicht übersteigt, giefst nach der Auflösung in viel kaltes Wasser und kocht den ausfallenden citronengelben, flockigen Körper mit Alkohol aus, so hinterbleibt *Trinitrotriphenylphosphinoxyd* $(C_6H_4NO_2)_3PO$ in Gestalt eines schweren krystallinischen Pulvers, während eine intensiv gelb gefärbte Substanz in Lösung geht. Zur Reinigung wird das Nitroderivat in siedendem Eisessig gelöst und sodann, nach dem Abkühlen, daraus mittelst des vierfachen Volumens Alkohol wieder abgeschieden. Die ausfallenden schwach gelben Nadeln müssen endlich noch durch Auskochen mit zur Lösung ungenügenden Mengen Eisessig oder durch wiederholtes Umkrystallisiren in obiger Weise völlig rein gemacht werden, wonach sie fast weifs erscheinen. Diese Verbindung ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich; sie schmilzt bei 243° und verpufft bei höherer Temperatur. Durch Reduction, in der Weise dafs 10 Thle. derselben in ein Gemenge von 30 Thln. Zinn und 100 bis 150 Thln. mäfsig concentrirter Salzsäure eingetragen werden, unter nachträglichem Erwärmen, entsteht aus ihr *Triamidotriphenylphosphinoxyd* $(C_6H_4NH_2)_3PO$, welches aus der entzinnten Masse durch Natronlauge in grofsem Ueberschufs als weifser Niederschlag gefällt wird. Derselbe ist nach dem Waschen aus Alkohol umzukrystallisiren, wonach die Base in weifsen Prismen erscheint, die sich auch in heifsem, nicht aber in natronhaltigem Wasser lösen und bei 259° schmelzen. Ihre Salze sind leicht löslich. Die *Acetylverbindung* $[C_6H_4(NHCOCH_3)]_3PO . H_2O$ (Schmelzpunkt 187,5°) läfst sich durch Auflösen in Essigsäureanhydrid und Ausfällen mit Aether erhalten sowie aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiren. Die mittelst Benzoylchlorid dargestellte *Benzoylverbindung* $[C_6H_4(NHCOC_6H_5)]_3PO$ zeigt ein krystallinisches Pulver, das (nicht ganz scharf) bei 180° schmilzt und das sehr wahrscheinlich durch Bromwasser in ein Dibromderivat übergeht.

A. Michaëlis und U. Genzken (1) erhielten *p-Tritolylstibin* $(C_6H_4CH_3)_3Sb$, als Sie ein Gemenge von Antimonbromür (1 Mol.) und *p-Monobromtoluol* (3 Mol.) in 4 Vol. Benzol lösten und das Dreifache der berechneten Menge Natriums in das Gemisch eintrugen. Die Reaction vollzieht sich (bei guter Kühlung) nach kurzer Zeit unter freiwilliger Erhitzung des Kolbeninhalts zum Sieden. Später (nach etwa 8 Stunden) erhitzt man am Rückflufskühler, filtrirt, wäscht mit warmem Benzol aus und destillirt aus dem Wasserbade, wonach man das Stibin in Form einer alsbald erstarrenden Flüssigkeit erhält, deren Krystalle aus Aether zu reinigen sind. Der Körper zeigt grofse glänzende durchsichtige Tafeln, die bei 127,5° schmelzen und in Alkohol sowie Petroleumäther schwer löslich sind. Bringt man die Lösung in letzterem mit Halogenen zusammen, so scheiden sich sogleich die entsprechenden Additionsproducte aus: das *Chlorid* $(C_7H_7)_3SbCl_2$ krystallisirt aus einem Gemenge von Benzol und Alkohol in glänzenden Prismen vom Schmelzpunkt 156,5° aus; das *Bromid* schmilzt bei 233 bis 234°, das *Jodid* bei 182,5°. Durch Behandeln mit alkoholischem Natron und Auswaschen der entstandenen Masse mit warmem Wasser erhält man aus dem Bromid *p-Tritolylstibinoxyd* $(C_7H_7)_3SbO$, eine aus Benzol (worin sie wie in Aether sehr schwer löslich ist) in kleinen weifsen Nadeln krystallisirende Verbindung. Diese löst sich in Alkohol leicht auf. Versetzt man ihre in heifsem Eisessig bewirkte Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung, so scheiden sich feine durchsichtige, bei 169,5° schmelzende Krystalle von *p-Tritolylstibinhydroxyd* $(C_7H_7)_3Sb(OH)_2$ aus. — *o-* und *m-Tritolylstibin* sind noch nicht näher untersucht; letzteres krystallisirt in Tafeln vom Schmelzpunkt 64,5°; das daraus gewonnene *Bromid* $(C_7H_7)_3SbBr_2$ schmilzt bei 113° und ist in Aether leicht löslich.

(1) Ber. 1884, 924.



